



# Study of resistive switching effects in complex metal oxides

Alejandro Raúl Schulman

## ► To cite this version:

Alejandro Raúl Schulman. Study of resistive switching effects in complex metal oxides. domain\_spi.mat. Université Grenoble Alpes, 2015. Español. <NNT : 2015GREAI031>. <tel-01215662>

**HAL Id: tel-01215662**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01215662>**

Submitted on 14 Oct 2015

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

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



UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **2MGE : Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Et de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BUENOS AIRES

Spécialité : **Physique**

Présentée par

**Alejandro Raúl SCHULMAN**

Thèse codirigée par **Michel BOUDARD** et

Co-dirigée par **Carlos ACHA**

préparée au sein du **Laboratoire des Matériaux et génie Physique** dans  
l'**École doctorale I-MEP2** de l'**Université de Grenoble**, et du **Laboratoire de**  
**Basses Températures** dans l'**École doctorale en Physique** de l'**Université**  
de **Buenos Aires**

# Mémoires résistives non volatiles à base de jonctions métal-oxyde complexe

Thèse soutenue publiquement le **25 Mars 2015** : Au vu des rapports  
de **Mr Hueso** et **Mr Fierens** devant le jury composé de :

**M. Pablo Ignacio FIERENS**

Professeur à Insituto Tecnológico del Buenos Aires (Président, Rapporteur)

**M. Adrián Néstor FAIGÓN**

Professeur à l'Université de Buenos Aires (Membre)

**M. Rodolfo Alberto BORZI**

Professeur à l'Université de La Plata (Membre)

**M. Mariano Horacio QUINTERO**

Chargé de recherche, CONICET (Membre)

**M. Manuel NÚÑEZ-REGUEIRO**

Directeur de recherche CNRS à l'Institut Néel, Grenoble (Membre)

**M. Michel BOUDARD**

Chargé de recherche CNRS, LMGP- Grenoble (Directeur de thèse)

**M. Carlos ACHA**

Professeur à l'Université de Buenos Aires (Directeur de thèse)





# Agradecimientos

Quiero agradecer en primer lugar a mis directores, Carlos Acha, por la buena predisposición y paciencia que tuvo en estos años de trabajo en LBT y a Michel Boudard por toda su ayuda en mi estadía en el LMGP, tanto en el ámbito laboral como personal.

Quiero agradecer toda a mi familia, con su apoyo incondicional ante cualquier circunstancia especialmente en mi tiempo fuera de casa.

A mis amigos, que siempre estuvieron para ayudarme cuando los necesite: Sebastián, Gabriel, Leandro, Luciana, Fabricio, Celeste y Maximiliano. Y especialmente a una persona, que sin ella todo hubiera sido muchísimo más duro en los casi 5 años que trabajé en la presente Tesis, Maricel, compañera de laboratorio, siempre dispuesta a ayudar en las buenas o en las malas, acompañándome todos los días con su buen humor.

También quiero agradecer a todos los integrantes del Laboratorio de Bajas Temperaturas siempre dispuestos a asistirme cada vez que requerí de su colaboración, generando un ambiente de trabajo alegre. En especial quiero agradecer a los técnicos Diego y Dante, no solo por su ayuda sino por su buen humor haciendo que las largas horas de trabajo sean mucho más amenas, y especialmente, a mi tocayo Alejandro Moreno, se te extraña muchísimo en el Laboratorio, ese hueco que dejaste va a ser muy difícil de reemplazar.

También quiero agradecer muchísimo a mi conexión francesa: Pierre, Yves, Jérôme, Manu, Farid y Gastón por su buena disposición y tantas tardes de alegrías. A Patricia y su familia por compartir su hogar como si fuera parte de la familia en los hermosos 9 meses que viví con ellos y finalmente, a la mafia argentina, y mi casi única conexión a las actividades sociales durante mi estadía en Grenoble: Nicolás, Valeria, Anahí, Luciana y Germán.

# Resumen

Las memorias resistivas están entre los principales candidatos a ser utilizados como elementos en una nueva generación de memorias no volátiles. Esto se debe a su bajo consumo energético, una alta velocidad de lectura/escritura y a la posibilidad de lograr memorias de alta densidad compatibles con los procesos de la tecnología CMOS actual (por sus siglas en inglés: Complementary Metal–Oxide–Semiconductor).

El funcionamiento de estas memorias se basa en la conmutación resistiva (CR), que consiste en el cambio controlado de la resistencia de una interfase metal-óxido a través de estímulos eléctricos. Si bien hasta el presente no se ha podido determinar con certeza el mecanismo físico que controla la CR, se piensa que está basado en el movimiento de vacancias de oxígeno que formarían de manera reversible zonas de alta/baja conducción dentro del óxido.

La presente tesis tiene como objetivo principal entender los mecanismos físicos que gobiernan a la CR y poner en evidencia algunos de los aspectos esenciales que pueden contribuir a lograr dispositivos útiles desde el punto de vista tecnológico.

Para ello se han realizado estudios de las características principales de la CR para distintas interfases metal-óxido a distintas condiciones de temperatura. Se han utilizado Au, Pt y Ag como metales y los siguientes óxidos complejos  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO),  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  (LSMO) y  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$  (LSCO). Se han elegido estos óxidos complejos debido a que presentan características similares, como ser materiales fuertemente correlacionados con una estructura cristalina tipo perovskita y una alta movilidad de oxígenos, lo que afecta muchas de sus propiedades físicas, ya que dependen fuertemente de la estequiometría.

Nuestros resultados han demostrado la existencia de una CR bipolar en todos estos sistemas. Ésta es explicada satisfactoriamente a través de un modelo de difusión de vacancias de oxígeno asistidas por campo eléctrico.

Se han caracterizado las interfases como dispositivos de memoria, estudiando sus mecanismos de conducción, encontrándose una conducción dominada por un mecanismo del tipo Poole-Frenkel para la muestra de YBCO y una conducción del tipo SCLC para el LSCO y el LSMO. Adicionalmente, se ha conseguido una alta durabilidad y repetitividad en el funcionamiento de estas junturas como dispositivos de memoria,

gracias a la optimización en el protocolo utilizado para escribir/borrar, lográndose más de  $10^3$  conmutaciones consecutivas sin fallas en dispositivos bulk.

También se ha estudiado el efecto de la acumulación de pulsos idénticos en las interfases obteniéndose una relación entre la amplitud de la CR y el número de pulsos aplicado a amplitud y temperatura fijas. Luego de someter la interfase a ciclos de fatiga eléctrica, se ha encontrado una similitud entre la evolución de la resistencia remanente en esta con la propagación de defectos en un metal sometido a pruebas de fatiga mecánica. Esta relación puede ser usada como base para generar un algoritmo de corrección de errores y para mejorar la efectividad y el consumo de energía de estos dispositivos de memoria.

Finalmente, se han realizado estudios sobre la evolución temporal de cada estado de resistencia. Hemos demostrado que sigue una ley exponencial estirada con un exponente cercano a 0.5 y un tiempo característico dado, que depende tanto de la temperatura como de la potencia utilizada. Estos resultados implican que la evolución temporal no está dominada por un proceso estándar de difusión térmicamente activado. La difusión de vacancias de oxígeno ocurre en una superficie con una densidad de trampas que depende de la temperatura, donde dicha superficie correspondería físicamente a los bordes de grano del óxido.

**Palabras Clave:** conmutación resistiva, mecanismos de conducción, difusión de oxígeno, relajaciones temporales, efectos de fatiga.



# Índice General

	<b>AGRADECIMIENTOS .....</b>	<b>III</b>
	<b>RESUMEN .....</b>	<b>IV</b>
	<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>XI</b>
<b>1</b>	<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
	<b>Motivación .....</b>	<b>1</b>
	<b>La conmutación resistiva (CR) .....</b>	<b>6</b>
	<b>Modelo de CR para óxidos complejos con estructura perovskita .....</b>	<b>9</b>
	<b>Mecanismos de conducción en interfases metal/óxido .....</b>	<b>14</b>
	<b>Los sistemas estudiados .....</b>	<b>17</b>
	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) .....	17
	$\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSMO) .....	22
	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ (LSCO).....	25
	<b>Objetivos y organización de la Tesis .....</b>	<b>27</b>
<b>2</b>	<b>TÉCNICAS EXPERIMENTALES .....</b>	<b>30</b>
	<b>Preparación de las muestras para estudios de transporte eléctrico</b>	<b>30</b>
	<b>Protocolos de medición.....</b>	<b>34</b>
	Ciclos de Histéresis de la Conmutación Resistiva (RSHL).....	34
	Mecanismos de conducción .....	36
	Relajaciones temporales .....	36
	Acumulación de pulsos, fatiga y repetitividad .....	37
<b>3</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>40</b>



	<b>Caracterización de los sistemas estudiados .....</b>	<b>40</b>
	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub> (YBCO) .....	40
	La <sub>0.66</sub> Sr <sub>0.33</sub> MnO <sub>3</sub> (LSMO) .....	41
	La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> CoO <sub>3</sub> (LSCO).....	41
	<b>Características generales de la CR en muestras cerámicas .....</b>	<b>49</b>
	<b>RSHL.....</b>	<b>51</b>
	<b>Relajaciones temporales.....</b>	<b>59</b>
	<b>Repetitividad .....</b>	<b>70</b>
	<b>Fatiga y acumulación de pulsos idénticos .....</b>	<b>78</b>
	<b>Mecanismos de conducción.....</b>	<b>89</b>
	Ag/La <sub>0.66</sub> Sr <sub>0.33</sub> MnO <sub>3</sub> (LSMO) y Ag/La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> CoO <sub>3</sub> (LSCO).....	90
	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub> (YBCO) .....	101
<b>4</b>	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>110</b>
	<b>Perspectivas .....</b>	<b>112</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>115</b>
<b>5</b>	<b>ENGLISH SUMMARY OF THE THESIS .....</b>	<b>125</b>
<b>6</b>	<b>VERSION FRANÇAISE DE LA THÈSE.....</b>	<b>157</b>

# Lista de Figuras

<b>Figura 1-1:</b> A) Esquema de un dispositivo de una memoria flash; cuando el transistor está cerrado el “bit line” está conectado con el “Word line” y cuando está abierto la corriente circula hacia tierra. B) Al abrirse el transistor se desplaza la curva dinámica, dependiendo de la geometría utilizada y de la carga acumulada en la capa de óxido, generando dos estados bien definidos. ....	1
<b>Figura 1-2:</b> Organización de las memorias no-volátiles más estudiadas en la actualidad según su grado de desarrollo a nivel comercial. ....	4
<b>Figura 1-3:</b> Curvas típicas de corriente – tensión para el caso: a) Unipolar y b) Bipolar. ....	7
<b>Figura 1-4:</b> Conducción tipo filamentaria entre los contactos. Los filamentos conductores se crean / rompen reversiblemente con pulsos eléctricos (modificado de [3]). ....	7
<b>Figura 1-5:</b> El cambio de resistencia de la interfase es generado por una migración de vacancias de oxígeno que produce un cambio reversible de la resistencia local de la juntura (modificado de [3]). ....	8
<b>Figura 1-6:</b> Imagen tridimensional de una muestra de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ de $170 \times 170 \text{ nm}^2$ a 186K. La topografía fue medida por STM y se muestra además el mapa de conductancia en color: en negro las regiones aislantes y en rojo las conductoras. (máx. $0.021 \text{ nA/V}$ ). Extraído de [26]. ....	10
<b>Figura 1-7:</b> Arriba: esquema del modelo con un único canal de conducción, las 3 regiones L, R, B corresponden a las 2 zonas altamente resistivas de la interfase y a la parte del bulk respectivamente, los pequeños recuadros corresponden a los dominios. Abajo: detalle de la estructura de dominios, la escala de grises representa cualitativamente la concentración de vacancias de oxígeno (las oscuras se corresponden a las de mayor concentración). Extraído de [7]. ....	11
<b>Figura 1-8:</b> a) Diagrama de la energía de las bandas de la emisión termoiónica en una estructura metal-aislante-semiconductor. b) Diagrama de la energía de las bandas de la emisión del tipo PF para la misma estructura que a). Extraído de [33]. ....	15
<b>Figura 1-9:</b> Curva característica completa de corriente-voltaje para el mecanismo de SCLC, para voltajes menores a $V_{it}$ , la corriente sigue la ley de Ohm. Se observa que dependiendo de las trampas que posea el material dieléctrico el exponente para $V > V_{it}$ puede ser mayor a 2 dependiendo si el dieléctrico posee trampas intrínsecas, dependiendo el sistema puede existir una zona de saturación de corriente, marcada con líneas punteadas en el gráfico. Extraído de [34]. ....	16
<b>Figura 1-10:</b> Temperatura de transición superconductora para distintos niveles de deficiencia de oxígeno. Extraído de [36]. ....	18

<b>Figura 1-11:</b> Esquema de la celda unitaria del YBCO, a la derecha se muestra una vista de los sucesivos planos <i>ab</i> .....	19
<b>Figura 1-12:</b> Resistencia remanente de los electrodos positivo ( $R^+$ ) y negativo ( $R^-$ ) para una muestra de YBCO con electrodos de Au y el voltaje aplicado en función del tiempo. Extraído de [12]. .....	20
<b>Figura 1-13:</b> Ciclos de histéresis de la resistencia de contacto de YBCO con electrodos de Au a distintas temperaturas como función del voltaje aplicado previamente. Extraído de [12]. .....	21
<b>Figura 1-14:</b> Transición superconductora de la muestra de YBCO con electrodos de Au (medida con la técnica de 4 terminales), se observa la variación de la temperatura de transición con la aplicación de pulsos y su parcial restauración. En el inset se muestra la CR para el bulk a temperatura ambiente. Extraído de [13]. .....	21
<b>Figura 1-15:</b> Estructura de la perovskita ideal y posiciones cristalográficas de los distintos iones. ....	22
<b>Figura 1-16:</b> Diagrama de fases magnéticas derivado del estudio de muestras policristalinas de LSMO. Las distintas fases que aparecen corresponden a las siguientes siglas: paramagnético y aislante (PI), paramagnético y metálico (PM), cantedo y aislante (CI), ferromagnético y aislante (FI), ferromagnético y metálico (FM) y finalmente antiferromagnético y metálico (FM). El diagrama de fases ha sido adaptado de la referencia [42]. .....	23
<b>Figura 1-17:</b> Observación directa de la CR en una muestra de PCMO con electrodos de Ag. Se muestra el perfil del potencial en la superficie con una corriente circulando desde la derecha (sin corriente arriba y con 1 $\mu$ A abajo), modificado de [45]. .....	24
<b>Figura 1-18:</b> Estructura cristalina del LSCO, se observa como los octaedros están levemente rotados entre sí. ....	25
<b>Figura 1-19:</b> Diagrama de fases magnéticas de $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ . Las fases SG, CG, P representan vidrio de spin, vidrio de spin cantedo y paramagnético respectivamente. Figura extraída de [52]. .....	26
<b>Figura 2-1:</b> Izquierda: foto de una muestra de YBCO con 3 electrodos de Au y uno de Pt. Derecha: Esquema de los contactos utilizados para las mediciones, llamamos $R^+$ a $R_1$ y $R^-$ a $R_2$ . El par 1 – 2 es utilizado para introducir los pulsos eléctricos y los pares 13, 42 y 34 para medir la caída de potencial en el contacto 1, 2 y en la muestra (a 4 terminales) respectivamente. ....	30
<b>Figura 2-2:</b> Circuito equivalente utilizado para realizar las mediciones, debido a que por el electrodo 3 y 4 no circula corriente, se desprecian las resistencias $R_3$ y $R_4$ . ....	31
<b>Figura 2-3:</b> Esquema experimental A, utilizado para las mediciones en muestras cerámicas. ....	33
<b>Figura 2-4:</b> Esquema del protocolo de pulsos utilizado para las mediciones de RSHL, en los pulsos grises se mide la resistencia remanente (pulsos de lectura) mientras que en algunas experiencias también se midió la resistencia instantánea marcada en negro (escritura/borrado). ....	35

<b>Figura 2-5:</b> RSHL característico para la resistencia de un contacto de una muestra de YBCO con electrodos de Pt. Se pueden distinguir claramente los estados de resistencia alta (HRS), baja (LRS) así como los voltajes críticos de $V_{set}$ y $V_{reset}$ y las zonas de transición entre los ellos.....	35
<b>Figura 2-6:</b> Esquema del protocolo de pulsos utilizado para las mediciones de fatiga, en los pulsos rojos se vuelve el sistema al estado LRS en la interfase Au/YBCO mientras que la resistencia no volátil es medida con un pulso de amplitud pequeña marcado en gris. ....	38
<b>Figura 3-1:</b> Izquierda: Magnetización vs. Campo magnético aplicado. Este tipo de mediciones permite caracterizar a los superconductores estableciendo una corriente crítica. Derecha: resistencia en función de la temperatura medida a través de la técnica de cuatro terminales. ....	40
<b>Figura 3-2:</b> Difractograma de rayos X en la geometría $\theta$ - $2\theta$ para el film de LSCO sobre un sustrato de LAO. Se marca las reflexiones obtenidas tanto para el sustrato como para el film de LSCO. ....	43
<b>Figura 3-3:</b> Detalle del difractograma alrededor de la reflexión de Bragg 002 del LAO, en líneas punteadas se muestra la posición teórica de esta reflexión para la muestra bulk de LSCO.....	44
<b>Figura 3-4:</b> Mapa del espacio recíproco de la reflexión 031 de la muestra de LSCO de 100 nm de espesor sobre un sustrato de LAO, se observa el buen crecimiento epitaxial y la poca influencia del sustrato en los parámetros cristalográficos obtenidos.....	45
<b>Figura 3-5:</b> Magnetización en función de la temperatura de la muestra de capa delgada de LSCO de 100 nm de espesor y para el bulk. Se calcula la $T_c$ como el mínimo de la derivada que se muestra en el inset. ....	46
<b>Figura 3-6:</b> Resistividad en función de la temperatura para la muestra de capa delgada de LSCO de 100 nm de espesor y el bulk. ....	47
<b>Figura 3-7:</b> Magnetorresistencia de la muestra de capa delgada en función de la temperatura para un campo magnético aplicado de 7 T paralelo a la superficie. ....	48
<b>Figura 3-8:</b> Amplitud relativa ( $\alpha$ ) de la CR para distinto número de pulsos por tren para un voltaje fijo de 5V en escala semi-log. En el inset se muestra el mismo gráfico en escala lineal. Las barras de error corresponden a la desviación standard de distintas realizaciones. ....	49
<b>Figura 3-9:</b> Amplitud relativa de la CR en función del ancho del pulso aplicado para una serie de pulsos de $20 \times 10^3$ y 5V de amplitud. Las barras de error corresponden a la desviación standard de distintas realizaciones. ....	50
<b>Figura 3-10:</b> RSHL para la muestra cerámica de LSMO con electrodos de Ag. Si bien la conmutación es estable, se observa que al realizar varios ciclos la muestra no conmuta exactamente entre los mismos valores. ....	51

<b>Figura 3-11:</b> RSHL para la muestra cerámica de YBCO con electrodos de Pt. Si bien ambas interfases ( $R^+$ y $R^-$ ) conmutan de manera estable, lo hacen entre distintos valores. ....	52
<b>Figura 3-12:</b> RSHL para la muestra de capa delgada de LSCO con electrodos de Ag. Izquierda: para el electrodo negativo, derecha: para la medición a cuatro terminales. ....	53
<b>Figura 3-13:</b> RSHL a diferentes temperaturas correspondientes a la resistencia remanente $R^-$ para la muestra de YBCO con electrodos de Pt. ....	54
<b>Figura 3-14:</b> a) Relación de la $R^-$ con la temperatura para los estados LRS y HRS de la juntura Pt/YBCO; se muestra el $\Delta R$ de las temperaturas donde se realizaron RSHL. b) Comparación entre los $\alpha$ de los RSHL y los del grafico a). Las barras de error corresponden a la desviación standard de distintas realizaciones. ....	55
<b>Figura 3-15:</b> Izquierda (derecha) $V_{reset}$ ( $V_{set}$ ) en función de la temperatura para una juntura de Pt/YBCO. Las barras de error fueron consideradas según el paso de voltaje utilizado en los RSHL. ....	56
<b>Figura 3-16:</b> RSHL a diferentes temperaturas correspondientes a la resistencia remanente $R^-$ para la muestra de LSCO con electrodos de Ag. ....	57
<b>Figura 3-17:</b> amplitud relativa ( $\alpha$ ) de la CR en función de la temperatura para todas las muestras estudiadas. Las líneas son guías para la vista. Las barras de error corresponden a la desviación standard de distintas realizaciones de RSHL para cada temperatura estudiada. ....	58
<b>Figura 3-18:</b> Relajación temporal de la resistencia remanente de ambos estados de una interfase Pt/YBCO luego de la aplicación de pulsos que produjeron una CR. En azul se muestra la relajación desde un estado LRS hacia el HRS mientras que en rojo la relajación es en sentido opuesto. ....	59
<b>Figura 3-19:</b> Relajación de la resistencia en el estado LRS (izquierda) y HRS (derecha) en función del tiempo. En el cuadro interior de la figura de la derecha se observa el detalle de la evolución de la resistencia con el tiempo, donde se aprecia cómo aumenta cuando la temperatura disminuye. ....	60
<b>Figura 3-20:</b> Izquierda: Linealización según la ecuación 6 de la evolución temporal de la variación resistencia de una juntura de Pt/YBCO a una temperatura fija (123 K) luego de haber producido la CR. En el inset se muestra la evolución de la resistencia en función del tiempo para el mismo set de datos. Derecha: se muestra como la ecuación 6 describe adecuadamente el comportamiento de la relajación de ambos estados de resistencia obtenidos. ....	61
<b>Figura 3-21:</b> Izquierda: Regresiones lineales según la ecuación 6 para las relajaciones temporales a distintas temperaturas y a potencia fija correspondientes a la interfase Pt/YBCO. Derecha: Todas las curvas fueron desplazadas sumando una constante para mostrar que la pendiente (el exponente $n$ ) es independiente de la temperatura, en el inset se muestran las mediciones para la interfase de Ag/LSMO. ....	62
<b>Figura 3-22:</b> Dependencia del tiempo característico $\tau$ con la temperatura para una juntura de Pt/YBCO (izquierda) y Ag/LSMO (derecha). La potencia de los pulsos fue mantenida constante a $1.4 \pm 0.3$ W y $1.0 \pm$	

0.2 W para el YBCO y el LSMO respectivamente. El inset de la izquierda muestra la dependencia del  $\tau$  con la potencia aplicada a una temperatura fija de 290 K. Las barras de error fueron estimadas de manera estadística sobre un conjunto de mediciones en las mismas condiciones experimentales. .... 63

**Figura 3-23:** RSHL para el estudio de la relajación temporal en la juntura Ag/LSMO, al llegar al valor  $\pm V^{m\acute{a}x}$  se detuvo el RSHL y se midió la resistencia en función del tiempo con un  $V_{bias}$ . Con la flecha negra se marca el sentido de circulación del RSHL mientras que con las de colores el sentido de circulación de las relajaciones. .... 66

**Figura 3-24:** Evolución en función del tiempo de la resistencia obtenida luego la aplicación de pulsos eléctricos para ambos estados de la CR. .... 67

**Figura 3-25:** Linealización según la ecuación 6 de la relajación temporal de la resistencia obtenida para ambos estados de la CR, ambos estados poseen la misma pendiente con un valor de  $0.54 \pm 0.03$ . .... 68

**Figura 3-26:** 1000 ciclos de CR para una muestra de LSMO con electrodos de Ag. La CR se muestra en función del tiempo para enfatizar las inestabilidades del sistema sin control. En el inset se muestra un zoom de los primeros 10 ciclos donde ambas interfases empezaron conmutando entre los mismos valores y se observa el carácter no volátil de la CR. .... 71

**Figura 3-27:** Conmutación en la juntura  $R^+$  de una muestra de Ag/LSMO aplicando voltajes de  $\pm 4V$ . .... 71

**Figura 3-28:** Diagrama del algoritmo utilizado para el experimento de la vida útil de los dispositivos. .... 73

**Figura 3-29:** Prueba de vida útil de un dispositivo de Ag/LSMO, en la izquierda se muestra la resistencia en función del número de ciclos y en la derecha el histograma de los valores de resistencia obtenidos. .... 74

**Figura 3-30:** Valores de voltaje necesarios para realizar la conmutación según el número de ciclos para la muestra de LSMO con electrodos de Ag. .... 74

**Figura 3-31:** N° de intentos necesarios para alcanzar la conmutación en función del N° de ciclos para la muestra de LSMO con electrodos de Ag. .... 75

**Figura 3-32:** Prueba de vida útil de un dispositivo de Au/YBCO, en la izquierda se muestra la resistencia en función del número de ciclos y en la derecha el histograma de los valores de resistencia obtenidos. .... 76

**Figura 3-33:** Valores de voltaje necesarios para realizar la conmutación según el número de ciclos para la interfase Au/YBCO. .... 76

**Figura 3-34:** N° de intentos necesarios para alcanzar la conmutación en función del N° de ciclos para la interfase Au/YBCO. .... 77

**Figura 3-35:** Evolución de la resistencia de una juntura de Au/YBCO en función de la acumulación de pulsos idénticos para ambos estados de la conmutación resistiva. .... 79

**Figura 3-36:** Evolución de la resistencia de una juntura de Au/YBCO en función de la acumulación de pulsos idénticos para el estado HRS y de distintas amplitudes de voltaje. .... 80

<b>Figura 3-37:</b> Dependencia con la amplitud de $80 \times 10^3$ pulsos de voltaje de la resistencia remanente para cada juntura (Au, Pt) y cada estado de la CR. La magnitud del voltaje es distinta para cada juntura debido a que el valor de voltaje mostrado es su caída de potencial efectiva. Los valores HRS (LRS) para la juntura de Au (Pt) fueron obtenidos aplicando una serie de -5V (el voltaje máximo que entrega la fuente). .....	81
<b>Figura 3-38:</b> Variación relativa de la resistencia remanente ( $\alpha$ ) de una juntura de Au/YBCO en función de la amplitud de los pulsos de $V_{reset}$ a diferentes temperaturas para distintos números de pulsos: a) $N = 60 \times 10^3$ , b) $N = 100 \times 10^3$ y c) $N = 500 \times 10^3$ . Las líneas son guías para la vista.....	82
<b>Figura 3-39:</b> a) Voltaje crítico (definido como el voltaje necesario para alcanzar un $\alpha = 0.1$ ) en función de la temperatura y a número de pulsos fijo ( $60 \times 10^3$ ) para una juntura de AU/YBCO. b) Voltaje crítico en función del número de pulsos aplicados a una temperatura fija (240 K) para la misma interfase de AU/YBCO. ....	83
<b>Figura 3-40:</b> Curva de Wölher para una muestra de cobre comercial para diferentes temperaturas. Extraído de [79]. .....	84
<b>Figura 3-41:</b> $\alpha$ en función de la amplitud de los pulsos de $V_{reset}$ a una temperatura fija de 240 K para distinto número de pulsos. Las líneas son guías para la vista. ....	85
<b>Figura 3-42:</b> Análogo eléctrico de las curvas tipo Wöhler a una temperatura fija de 240 K donde el criterio de fractura corresponde a un valor arbitrario de $\alpha = 10\%$ a $30\%$ . Las líneas punteadas corresponden a las regresiones lineales según la ecuación (10). ....	87
<b>Figura 3-43:</b> Curvas V–N a diferentes temperaturas para un $\alpha$ de $20\%$ . Las líneas punteadas corresponden a la regresión lineal realizada según la ecuación (10). Al igual que en los ensayos de fatiga mecánica, disminuir la temperatura mueve las curvas hacia valores de voltaje mayores. ....	88
<b>Figura 3-44:</b> Resistencia instantánea ( $R^{inst}$ ) y remanente ( $R^{rem}$ ) en función del voltaje aplicado para la juntura Ag/LSCO a temperatura ambiente.....	90
<b>Figura 3-45:</b> Curva IV para la muestra de Ag/LSMO a temperatura ambiente, utilizando el arreglo experimental A. Se marca además las ramas correspondientes a ambos estados de resistencia no volátil y los voltajes críticos de set y reset.....	91
<b>Figura 3-46:</b> Derivada de la curva IV de la figura 3-45 según la ecuación 11 (Ag/LSMO).....	92
<b>Figura 3-47:</b> Gráfico del $\ln(I)$ vs. $\ln(V)$ de la figura anterior (Ag/LSMO). Se muestra la información sobre la pendiente para ambos estados de resistencias obtenidos. Se distingue claramente la existencia de un mecanismo de conducción del tipo SCLC para el HRS, mientras que para el estado LRS se tiene esencialmente un régimen óhmico, con desvíos en la zona de mayores voltajes. ....	93
<b>Figura 3-48:</b> Curva IV para el electrodo negativo de la juntura Ag/LSCO a temperatura ambiente, utilizando el arreglo experimental B. En el inset se muestra la derivada logarítmica, realizada según la ecuación 11. ....	94

<b>Figura 3-49:</b> $\ln(I)$ vs. $\ln(V)$ para los datos de la figura 3-48 (Ag/LSCO).	95
<b>Figura 3-50:</b> Curvas IV para el electrodo negativo de la junta de Ag/LSCO para distintas temperaturas.	95
<b>Figura 3-51:</b> Izquierda (derecha) curvas $\ln(I)$ vs. $\ln(V)$ para el estado HRS (LRS) de la junta Ag/LSCO a diferentes temperaturas.	96
<b>Figura 3-52:</b> Izquierda (derecha): Curvas IV a distintas temperaturas para la muestra de Ag/LSCO ajustadas según la ecuación 11 para el estado HRS (LRS).	97
<b>Figura 3-53:</b> Gráfico de Arrhenius para el coeficiente A de la ecuación 11. La línea punteada es una guía para la vista.	98
<b>Figura 3-54:</b> Relación existente entre el coeficiente B de la ecuación 11 y la inversa de la resistencia medida a 4 terminales para las temperaturas estudiadas.	98
<b>Figura 3-55:</b> Representación del efecto de los pulsos eléctricos en la Interfase Ag/LSCO. El electrodo de Ag genera una zona de vacancias de oxígeno que favorece la conducción del tipo SCLC. Cuando se aplican los pulsos positivos, se repelen las vacancias, que son defectos cargados positivamente, cambiando la geometría de la resistencia que está en paralelo con la zona SCLC, y produciendo una disminución de la resistencia equivalente. Mientras que los pulsos negativos atraen las vacancias de oxígeno hacia el electrodo generando un área de mayor conducción a través del LSCO bulk, que posee una mayor resistencia.	100
<b>Figura 3-56:</b> a) Curvas IV a temperatura ambiente para ambos estados de la CR en la interfase Au/YBCO. En el inset se muestra la derivada logarítmica, realizada según la ecuación 11 en función de $V^{1/2}$ . b) $\ln(V/I)$ vs. $V^{1/2}$ para las curvas IV de la figura a).	101
<b>Figura 3-57:</b> $\ln(R)$ vs. $T^{-1}$ para ambos estados obtenidos de la CR en la interfase Au/YBCO utilizando $500 \times 10^3$ pulsos de reset de 4.5V.	103
<b>Figura 3-58:</b> $\ln(R)$ vs. $T^{-1}$ para el estado HRS en la interfase Au/YBCO utilizando $500 \times 10^3$ pulsos de reset de amplitud variable aplicados a temperatura ambiente.	103
<b>Figura 3-59:</b> a) Energía de las trampas del estado HRS en función del voltaje aplicado para cada número de pulsos por serie estudiado. b) Coeficiente A para el estado HRS en función del pulso aplicado para distintos números de pulsos por serie. Las líneas punteadas corresponden al valor del estado LRS que resultó ser independiente del $V_{pulso}$ tanto para $E_t$ como para $a$ .	104
<b>Figura 3-60:</b> Representación esquemática de una posible distribución espacial desordenada de trampas profundas sumadas al desorden existente en el YBCO desoxigenado (donde domina el PF) y trampas superficiales (donde domina el VRH). El efecto de los pulsos eléctricos de “reset” (marcado con color rojo) es el de modificar la profundidad de las trampas de PF sin afectar su distribución.	107



**Figura 3-61:** Diagrama de la Interfase Au/YBCO. Una capa delgada de AuO captura oxígenos y genera un volumen de  $100 \times 100 \times 2 \mu\text{m}^3$  con una distribución aleatoria de vacancias de oxígeno, aunque pueden existir zonas donde se acumulan las vacancias (trampas), marcadas con círculos blancos. Luego de los pulsos de reset, debido a la migración de vacancias de oxígeno, se forma un filamento conductor de aproximadamente  $1 \times 1 \times 2 \mu\text{m}^3$  correspondiente al estado LRS. Los valores tanto de la densidad de vacancias como del volumen de los filamentos son estimados acorde a un escenario posible (no el único) compatible con los resultados obtenidos. En el proceso de set, los oxígenos son removidos del filamento generando el estado HRS, que corresponde a un filamento más grueso pero de menor resistividad, probablemente con forma cónica, como fue observado en  $\text{TiO}_2$  [18]. ..... 108

*"Anything that happens, happens.*

*Anything that, in happening, causes something else to happen, causes something else to happen.*

*Anything that, in happening, causes itself to happen again, happens again.*

*It doesn't necessarily do it in chronological order, though"*

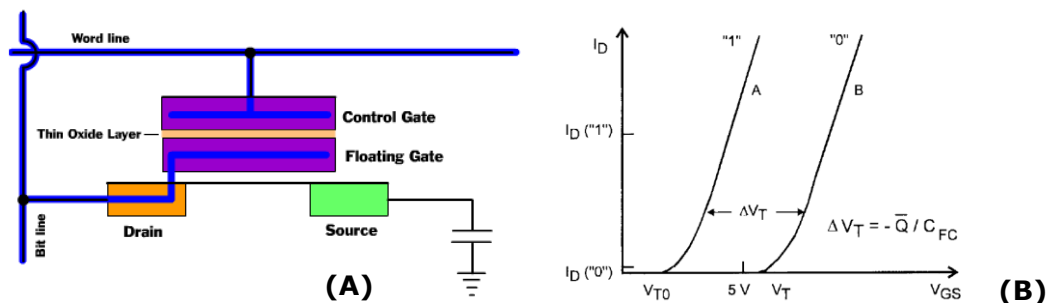
Douglas Noel Adams

# Introducción

## Motivación

La industria de los semiconductores siempre ha buscado una memoria de alta densidad, alta velocidad de lectura / escritura, bajo consumo energético y que, además, presente características no volátiles, es decir, que sea capaz de retener información aun cuando no esté conectada a una fuente de energía.

Hoy en día las memorias más utilizadas para almacenar datos son las llamadas memorias "flash", un tipo de memoria de estado sólido que contiene un arreglo de grilla y una celda con dos compuertas separadas por una pequeña capa de un material semiconductor en cada intersección entre filas y columnas donde la información se guarda en forma de cargas acumuladas en la capa de óxido (ver figura 1-1).



**Figura 1-1:** A) Esquema de un dispositivo de una memoria flash; cuando el transistor está cerrado el "bit line" está conectado con el "Word line" y cuando está abierto la corriente circula hacia tierra. B) Al abrirse el transistor se desplaza la curva dinámica, dependiendo de la geometría utilizada y de la carga acumulada en la capa de óxido, generando dos estados bien definidos.

Aunque el tamaño típico de este tipo de memorias fue satisfactoriamente reducido en los últimos años, alcanzándose enormes densidades de almacenamiento, se espera que esta tendencia alcance su límite en un futuro cercano [1] [2]. Hoy en día la industria de los semiconductores se enfrenta con dos retos principales para sobrellevar este límite fundamental que existe sobre las memorias del tipo CMOS (denominadas así por sus siglas en inglés: Complementary Metal-Oxide-

Semiconductor). El primero consiste en integrar nuevas tecnologías dentro de la estructura propia del CMOS y el segundo en extender el proceso de manejo de la información más allá de lo que puede soportar la tecnología CMOS, utilizando una combinación de nuevos dispositivos, arquitecturas e interconexiones para crear una nueva plataforma tecnológica.

En cualquiera de los dos abordajes del problema, el estudio y comprensión de un nuevo paradigma para almacenar la información es imperativo. Existen varios candidatos para reemplazar a las memorias flash utilizadas actualmente. Para que esto ocurra efectivamente es necesario que las nuevas memorias alcancen, como mínimo, el estándar actual de la industria, cuyas características se muestran en la tabla 1-1 junto con los principales candidatos a reemplazarlas.

**Tabla 1-1:** Características principales de las memorias actuales en el mercado y de las tecnologías emergentes más maduras. [2]. Los elementos en la celda pueden ser: transistor (T), capacitor (C), resistencia (R). El área se calcula como el tamaño mínimo que ocupa la celda unidad utilizando como parámetro  $F$  el largo del canal de conducción que a su vez es el tamaño mencionado en la tabla.

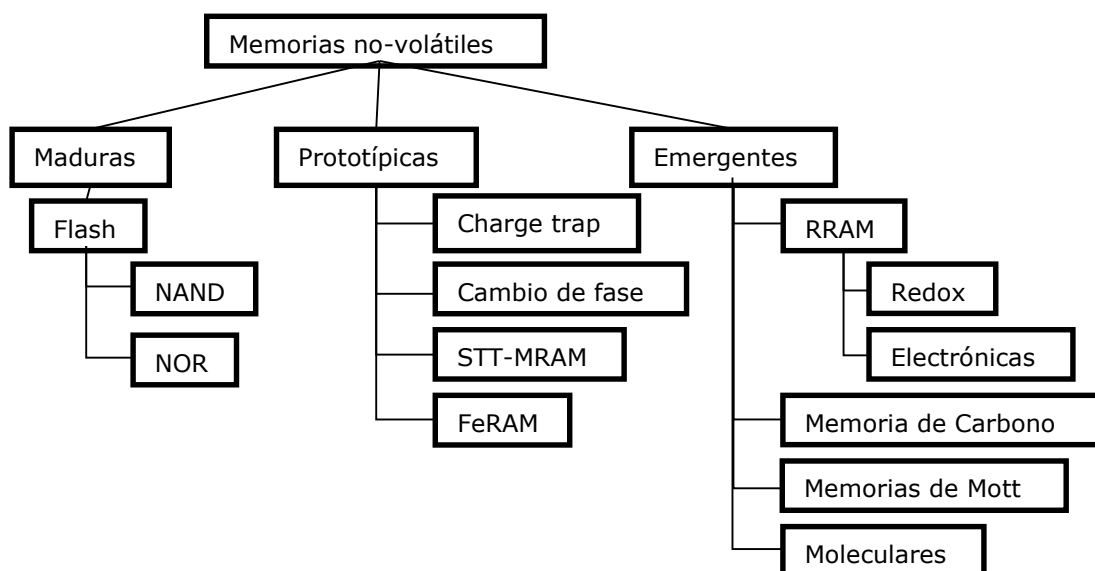
	Tecnologías maduras				Tecnologías prototípicas		
	DRAM		Flash		FeRAM	STT-MRAM	PCM
	Sola	en Chip	NOR	NAND			
Mecanismo	Carga en un capacitor		Carga atrapada en una compuerta flotante o aislante		Polarización remanente en un capacitor ferroeléctrico	Magnetización de una capa ferromagnética	Cambio reversible entre fases amorfas y cristalinas
Elementos en la celda	1T1C		1T		1T1C	1T1R	1T1R
Tamaño (nm)	36	65	45	16	180	65	45
Área	$6F^2$	$(12-30)F^2$	$10F^2$	$4F^2$	$22F^2$	$20F^2$	$4F^2$
Tiempo Lectura	< 10 ns	2 ns	15 ns	0.1ms	40ns	35 ns	12 ns
Tiempo Escritura/Borrado	< 10 ns	2 ns	$1 \mu s / 10 \text{ ms}$	$1 / 10 \text{ ms}$	65 ns	35 ns	100 ns
Tiempo Retención	64 ms	4 ms	10 años	10 años	10 años	10 años	10 años
Ciclos de Escritura	$1.00E+16$	$1.00E+16$	$1.00E+05$	$1.00E+05$	$1.00E+14$	$1.00E+12$	$1.00E+09$
Voltaje de Escritura (V)	2.5	2.5	8-10	15-20	1.3-3.3	1.8	3
Voltaje de Lectura (V)	1.8	1.7	4.5	4.5	1.3-3.3	1.8	1.2
Energía de escritura (J/bit)	$4.00E-15$	$5.00E-15$	$1.00E-10$	$4.00E-16$	$3.00E-14$	$2.50E-12$	$6.00E-12$

Entre los posibles candidatos para la nueva generación de memorias se encuentran: las memorias ferroeléctricas (FeRAM, por sus siglas en inglés) en las cuales se utiliza el cambio de polarización de un material ferroeléctrico como unidad básica de almacenamiento y las magnetorresistivas (MRAM) que aprovechan el acoplamiento del comportamiento magnético y el transporte eléctrico de algunos materiales para almacenar la información. Como se observa en la tabla 1-1 dichas tecnologías poseen un alto tiempo de retención, pero fundamentalmente, menores voltajes operacionales y mayor vida útil que las memorias flash. Si bien este tipo de memorias está muy desarrollado hoy en día, presentan los mismos problemas de escala que las memorias flash actuales, posicionándolas como excelentes candidatos en la transición entre la tecnología actual y un paradigma completamente novedoso. Cabe aclarar que la tabla 1-1 (junto con la tabla 1-2) no es una elaboración propia sino que fue extraída de [2] y forma parte de un extenso informe que redacta cada 2 años el ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) donde se realiza un relevamiento de las tecnologías actuales y se hacen proyecciones a futuro, indicando la factibilidad de los distintos sistemas teniendo en cuenta las posibles necesidades de industria.

Por otra parte, las memorias por cambio de fase (PCM), que utilizan el cambio de resistencia que existe entre la fase cristalina y amorfa de compuestos calcogenuros, y las memorias resistivas (RRAM), que se basan en el cambio de resistencia inducido por la aplicación de pulsos eléctricos externos, no poseen las limitaciones inherentes a las memorias más maduras que impidan disminuir el tamaño de la celda unidad de almacenamiento de datos, posicionándolas como buenos candidatos para la nueva generación de memorias. En la figura 1-2 se muestran las principales memorias en la actualidad agrupadas por su madurez para ser empleadas a gran escala. Las maduras son las que se encuentran actualmente en el mercado, prototípicas son las que ya se encuentran a la venta en ciertos sistemas en particular o que ya están testeadas en chip y que están esperando entrar a la cadena de montaje para su producción a gran escala, y finalmente, las emergentes se refieren a las memorias que actualmente están desarrollándose que aún no fueron integradas en un chip para generar una capacidad de almacenamiento comparable con las memorias actuales, es decir que no han alcanzado un mínimo de 8 Gb de capacidad [2].

Las RRAM son el objeto de estudio del presente trabajo, este tipo de memorias consisten en un óxido semiconductor o aislante entre dos capas de electrodos metálicos. Las RRAM están basadas en el cambio de resistencia de un material

inducido por un pulso eléctrico externo (efecto conocido como conmutación resistiva (CR) o resistive switching (RS) en inglés). Existe un gran número de materiales que presentan este tipo de efecto, entre los que se encuentran los óxidos simples [3] [4] [5], y varias familias de óxidos complejos con estructura del tipo perovskita como por ejemplo: manganitas [6] [7] [8], titanatos [9] [10] [11] y cupratos superconductores [12] [13] [14].



**Figura 1-2:** Organización de las memorias no-volátiles más estudiadas en la actualidad según su grado de desarrollo a nivel comercial.

Debido a la gran cantidad de compuestos que presentan la CR, existen distintas familias dentro de este grupo de memorias llamado RRAM, que se diferencian entre sí según el mecanismo que gobierna su funcionamiento. En el presente no existe una teoría consensuada sobre cómo es el mecanismo microscópico que produce el cambio de resistencia observado en cada grupo de compuestos [15], aunque sí existe un consenso en la comunidad sobre cuáles son las principales características de cada grupo. En la tabla 1-2 se muestran las principales familias con sus características principales junto con las ventajas y desventajas de cada una.

Como es mencionado dentro de las desventajas de la tabla 1-2, el principal problema de este tipo de memorias es su falta de repetitividad y la poca comprensión del mecanismo físico involucrado. Esto genera muchos problemas técnicos a la hora de poder comercializar este tipo de memorias. Es en estos aspectos que se ha querido avanzar con los estudios de la presente Tesis: realizar investigaciones detalladas que ayuden a determinar los mecanismos físicos y los parámetros relevantes que gobiernan la CR son imperativos para el desarrollo a nivel industrial de estos dispositivos.

**Tabla 1-2:** Características principales demostradas al 2013 de las memorias RRAM. [2]. Las definiciones de área y tamaños son iguales a la tabla 1-1.

	<b>Electroquímicas:</b> Puentes metálicos	<b>Metal/óxido:</b> Filamento bipolar	<b>Metal/óxido:</b> Filamento unipolar	<b>Metal/óxido:</b> Bipolar no-filamentaria
Mecanismo	Formación electroquímica de un filamento	Formación de un filamento debido a migración de vacancias	Formación de un filamento debido a efectos termoquímicos	Cambios en las características de la interfase
Tamaño (nm)	20 nm (GeSe), 30 nm (CuS)	5 nm (AlOx)	35 nm (TiOxNy)	40 nm (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> )
Área	4F <sup>2</sup>	4F <sup>2</sup>	4F <sup>2</sup>	4F <sup>2</sup>
Corriente lectura (HRS/LRS)	-	100 pA/ 10 nA	1 / 20 nA	< 100 nA
Tiempo de escritura/borrado	< 1 ns	< 1 ns	10 / 5 ns	10 ns
Tiempo de retención	10 años	10 años	10 años	1 año
Ciclos de escritura	1.00E+10	1.00E+12	1.00E+06	1.00E+06
Voltaje de escritura	0.6 V	1-3 V	1-3 V	2 V
Voltaje de lectura	0.2 V	0.1 - 0.2 V	0.4 V	0.5 V
Energía de escritura/borrado	1 / 8 pJ	115 fJ / 1 pJ	-	1 pJ
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Escalabilidad</li> <li>• Durabilidad</li> <li>• Velocidad</li> <li>• Baja energía de operación</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Escalabilidad</li> <li>• Durabilidad</li> <li>• Velocidad</li> <li>• Compatibilidad con CMOS</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alto ratio HRS / LRS</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Conmutación uniforme</li> <li>• Corriente ajustable</li> <li>• No hace falta formar el filamento</li> <li>• No linealidad en los 2 estados</li> </ul>
Desventajas	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Compatibilidad con CMOS</li> <li>• Elección de dispositivo</li> <li>• Mejorar el controlador</li> <li>• Random telegraph noise</li> <li>• Repetitividad</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Random telegraph noise</li> <li>• Elección de dispositivo</li> <li>• Mejorar uniformidad y repetitividad</li> <li>• Comprensión del mecanismo físico microscópico</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Baja corriente de borrado</li> <li>• Elección de dispositivo</li> <li>• Mejorar uniformidad y repetitividad</li> <li>• Comprensión del mecanismo físico microscópico</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mejorar la retención</li> <li>• Elección de dispositivo</li> <li>• Mejorar uniformidad y repetitividad</li> <li>• Comprensión del mecanismo físico microscópico</li> </ul>

## La conmutación resistiva (CR)

La CR es un cambio en la resistencia de un material inducido por un estímulo eléctrico externo. Tiene características propias como, por ejemplo, que es no volátil y reversible (en la mayoría de los casos estudiados).

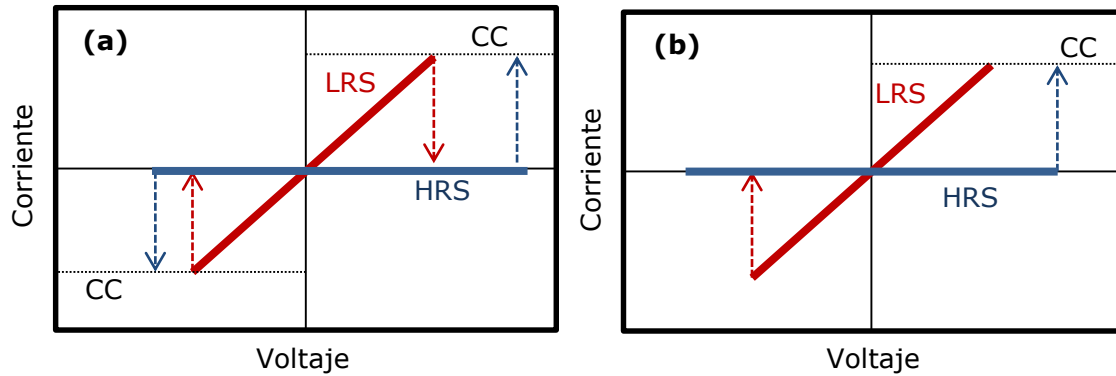
Como se ha mencionado, se observó en una amplia gama de materiales y las características no están definidas de manera única, es por eso que antes de estudiar el mecanismo que existe detrás del cambio de resistencia, hay que distinguir entre dos tipos de CR bien distintos:

- Unipolar: el efecto es llamado así cuando el cambio de resistencia no depende de la polaridad del campo eléctrico aplicado, sólo de su intensidad. Inicialmente la memoria está en un estado de resistencia alta (HRS) y se le aplican pulsos para cambiar a un estado de resistencia baja (LRS). A este primer pulso (o conjunto de pulsos) se lo llama pulso de formación y generalmente requiere mayor potencia que los pulsos de escritura / lectura. La corriente entregada es limitada fijando límites con un mecanismo de control, para así evitar dañar la muestra haciendo circular demasiada corriente por la misma en el proceso de formación. Una vez obtenido el estado LRS, éste es estable hasta que se aplica un voltaje de amplitud tal donde la muestra conmuta al estado HRS. Una vez en el estado HRS, para volver al estado LRS se necesita más voltaje que el utilizado previamente para poner al sistema en el estado HRS, pero menos que la requerida para la formación de la memoria (figura 1-3a). Este efecto es observado principalmente en materiales aislantes como óxidos binarios, por ejemplo: CuO [16], NiO [17], TiO<sub>2</sub> [18], HfO<sub>2</sub> [19] y ZrO<sub>2</sub> [4] [20].

- Bipolar: En este caso, a diferencia del unipolar, pasar de un estado de baja resistencia (LRS) a uno de alta resistencia (HRS) requiere una polaridad opuesta. Para que esto suceda es necesario que exista alguna asimetría en el sistema o en el proceso de formación inicial. Este tipo de efecto se observa en muchos óxidos semiconductores y compuestos conocidos como perovskitas, como por ejemplo, Pr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> [6], SrTiO<sub>3</sub> [11] y YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> [13] (figura 1-3b).

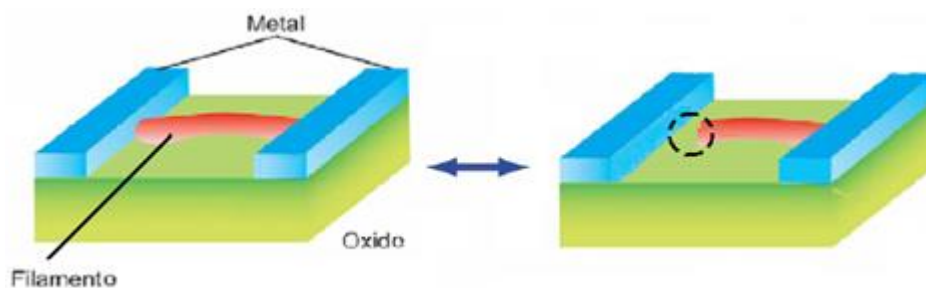


Aunque son dos casos muy distintos entre sí, existen materiales donde se logró permutar de una situación a la otra y viceversa. A estos casos se los conoce como nopolares [21].



**Figura 1-3:** Curvas típicas de corriente – tensión para el caso: a) Unipolar y b) Bipolar.

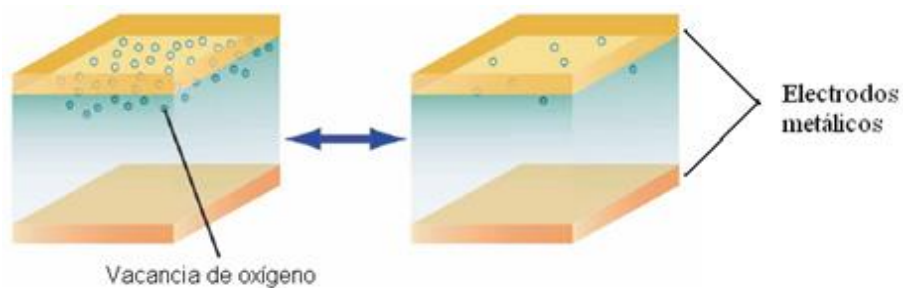
Como se ha mencionado previamente, dentro de las dos grandes familias de memorias RRAM (unipolar y bipolar), existen distintos subconjuntos que se clasifican en función del mecanismo físico que gobierna la CR. Hoy en día se asocia una conmutación del tipo unipolar con una conducción filamentaria entre los electrodos, donde el cambio de resistencia se produce al crearse y romperse filamentos conductores entre los electrodos, esquematizado en la figura 1-4. Este tipo de conducción también es observada en algunos compuestos donde el cambio es bipolar, siendo estos compuestos generalmente óxidos binarios [22].



**Figura 1-4:** Conducción tipo filamentaria entre los contactos. Los filamentos conductores se crean / rompen reversiblemente con pulsos eléctricos (modificado de [3]).

Otro mecanismo responsable del cambio de resistencia en los sistemas que presentan una conmutación bipolar es el movimiento de iones de oxígeno en la red

cristalina del material, generando que el dopaje del material cambie localmente y modificando así su resistencia en zonas cercanas a los electrodos (esquematisado en la figura 1-5). Este tipo de conducción ocurre sólo en óxidos más complejos (por ejemplo, con estructura de perovskita) y otros compuestos con alta movilidad de oxígenos [22]. La diferencia de los mecanismos involucrados (camino conductor, cambio de la resistencia del contacto) puede ser discriminada estudiando la dependencia de la resistencia de la juntura con el área del electrodo. De esta forma, se comprobó que cuando el camino conductor es por medio de filamentos la resistencia del contacto prácticamente no depende del área del mismo [23].



**Figura 1-5:** El cambio de resistencia de la interfase es generado por una migración de vacancias de oxígeno que produce un cambio reversible de la resistencia local de la juntura (modificado de [3]).

Para el caso de los sistemas estudiados en la presente tesis (óxidos complejos con forma tipo perovskita) se explicará con más detalle cual es la teoría más consensuada en la comunidad que explica el mecanismo físico detrás de la CR.

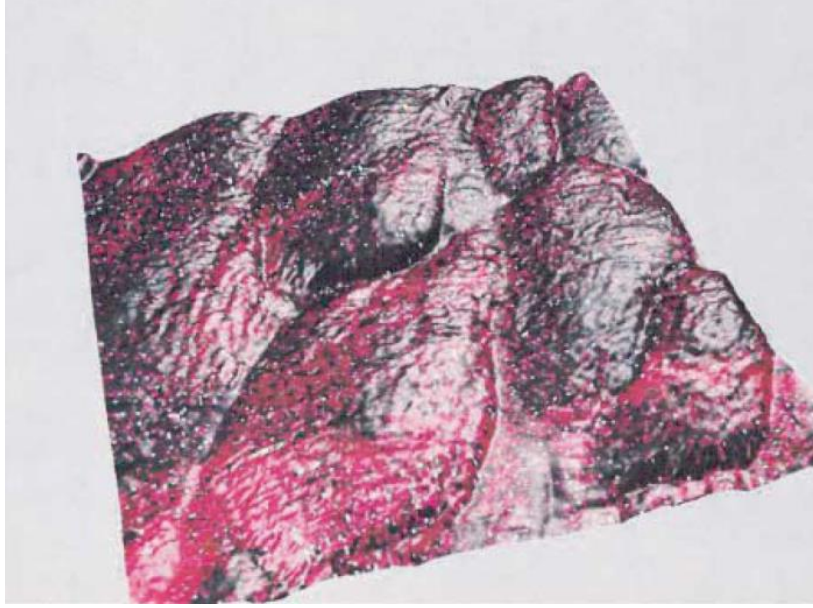
## **Modelo de CR para óxidos complejos con estructura perovskita**

Debido a la gran cantidad de óxidos complejos que exhiben CR, para estudiarlos se utilizó un modelo empírico propuesto por Rozenberg et al. [7] como una primera aproximación a la problemática. El modelo considera las siguientes características principales de los óxidos complejos con estructura de perovskita:

(i) Una alta inhomogeneidad espacial: es sabido que en las manganitas existen inhomogeneidades intrínsecas que no están correlacionadas con las fases de conducción o magnéticas (como se muestra en la figura 1-6). Es decir que el material no va a responder homogéneamente espacialmente a los estímulos eléctricos y a la hora de modelar hay que tenerlo presente. Es por eso que se considera al estado de baja resistencia como un canal conductor rodeado por una matriz de material aislante.

(ii) La existencia de un número significativo de vacancias de oxígeno: en estos tipos de sistemas generalmente existen defectos que son básicamente vacancias de oxígeno en ciertos lugares de la red cristalina donde además, estos oxígenos son generalmente móviles. El grado de oxigenación de la muestra cambia el dopaje del material así como el grado de defectos, con lo que al poder modular dicha oxigenación con pulsos eléctricos es de esperar un cambio importante en ciertas propiedades del sistema, eléctricas y térmicas entre otras.

(iii) El rol predominante de las interfases en las propiedades eléctricas [24], [25]. En general los óxidos forman una barrera del tipo Schottky, que es un efecto de interfase que también puede ser modulado por el grado de oxigenación local del óxido cerca del electrodo metálico.



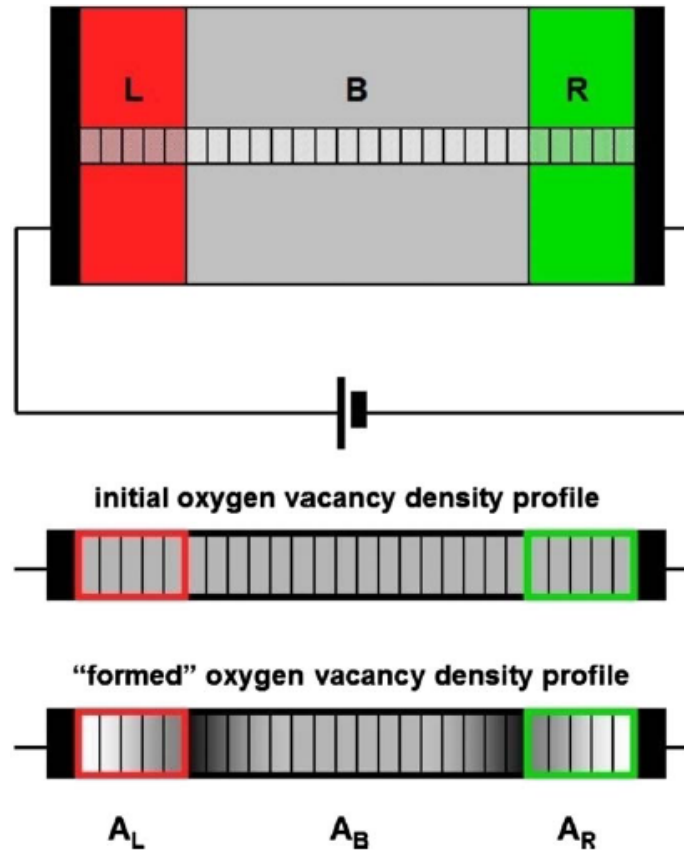
**Figura 1-6:** Imagen tridimensional de una muestra de  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  de  $170 \times 170 \text{ nm}^2$  a  $186\text{K}$ . La topografía fue medida por STM y se muestra además el mapa de conductancia en color: en negro las regiones aislantes y en rojo las conductoras. (máx.  $0.021 \text{ nA/V}$ ). Extraído de [26].

Todas las características mencionadas son incorporadas por el modelo propuesto por [7]. El modo de funcionamiento es el siguiente: se calcula una resistividad local ( $\rho$ ) de un material dado que es proporcional a la concentración de vacancias de oxígeno en esa región ( $\delta$ ). El modelo se esquematiza en la figura 1-7 y consiste en un único canal conductor en una matriz dieléctrica aislante que está representado por una red unidimensional de  $N$  eslabones. Los primeros y últimos  $N_I$  corresponden a la zona cercana a los electrodos metálicos mientras que los otros  $N - 2N_I$  eslabones representan la parte del bulk de la muestra.

Cada eslabón representa una cierta concentración de vacancias de oxígeno que determina la resistividad del mismo. Esto puede asociarse físicamente a pequeños dominios de dimensiones nanoscópicas que podrían corresponder a los granos del óxido policristalino.

Si tomamos que  $\rho_i = A_\alpha \delta_i$  donde  $A_\alpha$  es un coeficiente que depende si el dominio está en las interfases o en el bulk, en general para los estudios realizados se utilizó  $A_{L,R}/A_B = 1000$ . La siguiente ecuación especifica cómo las vacancias difunden a través de la red de dominios bajo un voltaje externo:

$$p_{ab} = \delta_a(1 - \delta_b) \exp(-V_0 + \Delta V_a) \quad (1)$$



**Figura 1-7:** Arriba: esquema del modelo con un único canal de conducción, las 3 regiones L, R, B corresponden a las 2 zonas altamente resistivas de la interfase y a la parte del bulk respectivamente, los pequeños recuadros corresponden a los dominios. Abajo: detalle de la estructura de dominios, la escala de grises representa cualitativamente la concentración de vacancias de oxígeno (las oscuras se corresponden a las de mayor concentración). Extraído de [7].

La ecuación (1) da la probabilidad de transferencia ( $p_{ab}$ ) de un dominio  $a$  al vecino más cercano  $b$ . Dicha probabilidad es proporcional a la concentración de vacancias en el sitio  $a$  y la concentración de "lugares disponibles" en el sitio  $b$ . El factor de Arrhenius  $\exp(-V_0)$  es controlado por la constante adimensional ( $V_0$ ) relacionada con la activación térmica para la difusión de vacancias en el material particular a modelar. El factor  $\exp(\Delta V_a)$  modela cómo el campo eléctrico local en el sitio  $a$  modifica la velocidad del proceso de difusión. De la ecuación (1) también se puede notar que en ausencia de campo externo el sistema tenderá a ir a un equilibrio de concentración de vacancias constante en el espacio (debido a la ley de Fick) donde  $\delta_i = \delta_0; \forall i$ , con  $\delta_0 \ll 1$  para que la concentración de vacancias sea parecida a los valores de equilibrio termodinámico de los materiales utilizados (típicamente

alrededor de  $10^{-4}$ ). Para las simulaciones numéricas los autores realizaron el siguiente protocolo:

- (i) A cada paso de tiempo simulado  $t$  ( $1 < t < \tau_{\text{máx}}$ ) un voltaje externo  $V(t)$  es aplicado a toda la red (los electrodos se asumen como conductores perfectos). La corriente que atraviesa el sistema es calculada como  $I(t) = V(t)/R_T$ , con  $R_T$  la resistencia total del sistema:

$$R_T = c \sum_{\alpha} \sum_{i \in \alpha} A_{\alpha} \delta_i \quad (2)$$

donde  $\alpha = R, B, L$  las tres regiones del sistema y  $c$  denota una constante geométrica que está relacionada con las dimensiones de los dominios.

- (ii) Se calcula el perfil de voltajes locales  $V_i(t) = I(t) \rho_i$ , y la caída de tensión  $\Delta V_i(t) = V_{i+1}(t) - V_i(t)$ .
- (iii) Se utiliza la ecuación (1) para calcular todas las transferencias de vacancias de oxígeno entre dominios vecinos y se actualizan los valores de  $\delta_i(t)$ .
- (iv) Los nuevos valores actualizados son utilizados para recalcular la corriente a  $t+1$  bajo el voltaje  $V(t+1)$  como se indica en el paso (i).

El modelo presenta un buen acuerdo cualitativo con las mediciones experimentales realizadas por nuestro grupo y de colaboradores (principalmente el grupo de CNEA - CAC liderado por el Dr. Levy). Dichos acuerdos son características no triviales que fueron reproducidas con éxito por las simulaciones [27] [28]. Dado que permite obtener la evolución temporal del perfil de la concentración de vacancias de oxígeno, el modelo resulta de suma utilidad al momento de postular hipótesis microscópicas sobre la CR y, de esta manera, encontrar las claves para la construcción de nuevos dispositivos más confiables.

Parte del presente trabajo es el de dilucidar los parámetros fundamentales de la CR para poder mejorar el modelo actual y lograr un mejor entendimiento del

mecanismo físico que domina el funcionamiento de las memorias, para así lograr dispositivos de memoria con mejores prestaciones.

Uno de los parámetros clave que se estudió en detalle en la presente tesis fue la influencia de la temperatura. En el modelo propuesto por [7], no se discute explícitamente el rol de la temperatura y según resultados obtenidos recientemente, la temperatura es un factor importante en la CR [12] [27] [29] [30] [31]. Es por ello que se han realizado estudios exhaustivos de la CR en función de la temperatura para determinar cómo afecta la misma a la CR. Además, al extender los estudios a diferentes temperaturas se espera una mejor comprensión de cuáles son los parámetros importantes en la CR y cómo controlarlos.

**Mecanismos de conducción en interfases metal/óxido**

A continuación se mencionan algunos ejemplos de mecanismos de conducción a través de una interfase metal/óxido y cada uno tiene características particulares. Al determinar qué tipo de mecanismo domina cada interfase se espera poder contribuir a la comprensión de la CR desde el punto de vista microscópico y a ayudar a determinar cuáles son los parámetros claves que se necesita controlar para lograr dispositivos de memorias con mejores prestaciones.

Los posibles mecanismos de conducción en los sistemas estudiados son:

- *Schottky o emisión termoiónica* [32]: este es un mecanismo de conducción donde, si los electrones son capaces de obtener suficiente energía (proveniente de la activación térmica), atraviesan una barrera de energía formada en la interfase entre el metal y el dieléctrico. La figura 1-8a muestra un diagrama de bandas cuando el metal está conectado a voltaje negativo con respecto al dieléctrico y el semiconductor. La emisión termoiónica es uno de los mecanismos de conducción más observados en junturas metal/semiconductor. La ecuación que gobierna este mecanismo es la siguiente:

$$J = A^* T^2 \exp\left(\frac{-q(\phi_B - \sqrt{qE/4\pi\epsilon_i})}{k_B T}\right), A^* = \frac{4\pi q k^2 m^*}{h^3} \quad (3)$$

donde  $J$  es la densidad de corriente,  $A^*$  es la constante efectiva de Richardson,  $m^*$  la masa efectiva del electrón en el dieléctrico,  $q\phi_b$  el alto de la barrera,  $E$  el campo eléctrico,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $h$  la constante de Planck y  $\epsilon_i$  la permitividad del dieléctrico. Cabe destacar que este mecanismo de conducción está ligado íntimamente a la interfase metal/óxido y se caracteriza por tener unas curvas IV altamente asimétricas.

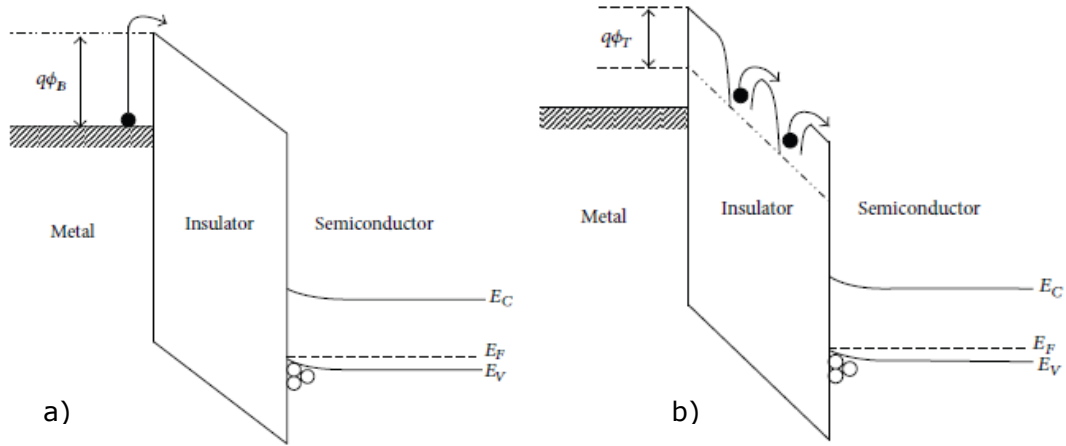
- *Efecto Poole-Frenkel* [33]: el efecto Poole-Frenkel (PF) es similar al Schottky, la principal diferencia es que la emisión proviene de trampas dentro del dieléctrico es decir que es un efecto de volumen y no de interfase. En este caso el campo eléctrico aplicado reduce asimétricamente las trampas de potencial e incrementa la posibilidad



que un electrón térmicamente activado escape de la misma. Un diagrama de bandas de la emisión PF se muestra en la figura 1-8b. La densidad de corriente debida al efecto PF es:

$$J = q\mu N_c E \exp\left(\frac{-q(\phi_T - \sqrt{qE/\pi\epsilon_i})}{kT}\right) \quad (4)$$

Donde  $\mu$  es la movilidad electrónica y  $N_c$  la densidad de estados en la banda de conducción.

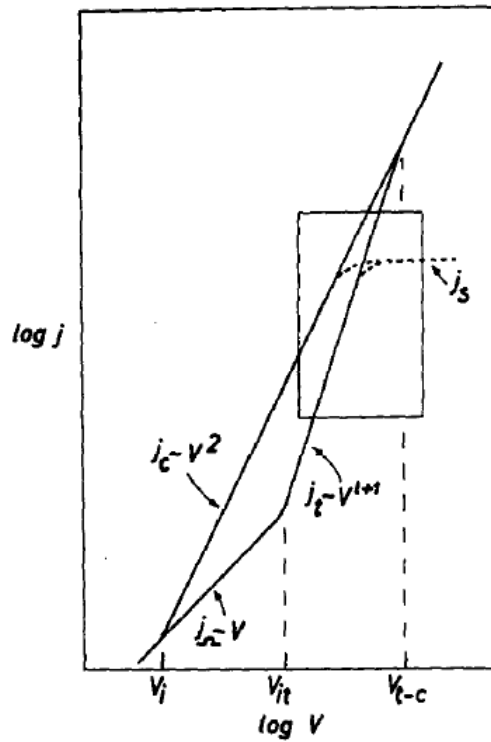


**Figura 1-8:** a) Diagrama de la energía de las bandas de la emisión termoiónica en una estructura metal-aislante-semiconductor. b) Diagrama de la energía de las bandas de la emisión del tipo PF para la misma estructura que a). Extraído de [33].

- *Space charge limited currents (SCLC)* [34]: este mecanismo de conducción es la inyección de carga desde un metal hacia el vacío o un aislante, donde la carga se va acumulando en trampas dentro del aislante generando una región rica en carga que “frena” la inyección de nuevas cargas. Al igual que el efecto PF es un efecto en volumen. Una curva característica J-V se gráfica en escala log-log en la figura 1-9. Para voltajes menores a  $V_{it}$ , la corriente sigue una relación óhmica con:  $J_{ohm} = qn_0\mu\frac{V}{L}$ , donde  $q$  es la carga del electrón,  $n_0$  la densidad de portadores y  $L$  la distancia entre electrodos. Para  $V > V_{it}$ , la densidad de corriente es limitada por las cargas espaciales, limitando la inyección de nuevos portadores siguiendo la relación  $J_c = \frac{9\epsilon\mu V^2}{8L^3}$ .

Cuando hay trampas presentes, muchos de los cargas inyectados se localizaran y no contribuirán a la corriente. Las trampas atrapadas

incrementan el valor del voltaje umbral  $V_{it}$ . En esta situación  $J \sim V^{l+1}$  siendo  $l$  un número mayor a 1.



**Figura 1-9:** Curva característica completa de corriente-voltaje para el mecanismo de SCLC, para voltajes menores a  $V_{it}$ , la corriente sigue la ley de Ohm. Se observa que dependiendo de las trampas que posea el material dieléctrico el exponente para  $V > V_{it}$  puede ser mayor a 2 dependiendo si el dieléctrico posee trampas intrínsecas, dependiendo el sistema puede existir una zona de saturación de corriente, marcada con líneas punteadas en el gráfico. Extraído de [34].

## Los sistemas estudiados

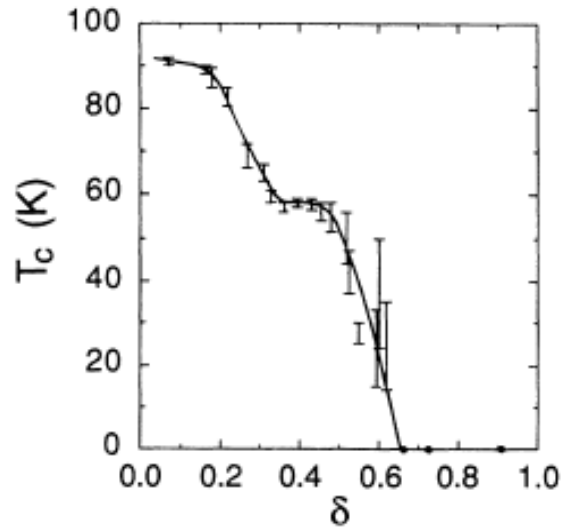
### $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO)

Existen varios trabajos de CR en el YBCO [12] [13] [35], aunque ninguno concluyente sobre cuál es el mecanismo físico de la CR. Se eligió trabajar en este sistema debido a que se corroboró la existencia de la CR, a la experiencia previa del Laboratorio de Bajas Temperaturas (UBA) con este material y a que se espera, si los modelos son correctos, que pueda ser la base de dispositivos de memoria en ambientes hostiles (grandes cambios de temperatura, radiación, etc.).

El YBCO es un compuesto con una estructura cristalina que es estable con el parámetro  $\delta$  entre 0 y 1. Es un compuesto no estequiométrico, cuyos parámetros cristalográficos varían según su contenido de oxígeno [36]. El parámetro  $\delta$  se ve incrementado con el aumento de la temperatura y con la disminución de la presión parcial de oxígeno de la atmósfera en la cual se encuentra el compuesto. A medida que los oxígenos son agregados o removidos de la estructura, los iones de oxígeno se reacomodan en los planos basales Cu-O con una tendencia predominante a formar cadenas [36].

También se producen cambios en las propiedades superconductoras del material, como por ejemplo, una disminución de la temperatura crítica ( $T_c$ ) al ir disminuyendo el contenido de oxígeno y su supresión total a  $\delta \approx 0.6$  (ver figura 1-10). También cumplen el rol de defectos puntuales en el material.

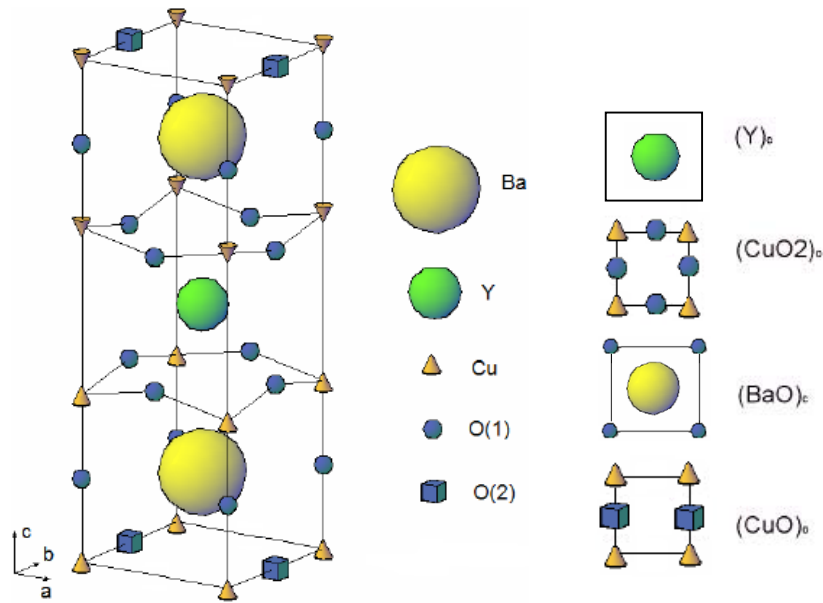
Además de ser importante en todas las características del material, el oxígeno en el YBCO es altamente móvil. Los valores de difusión de oxígeno varían según la bibliografía en varios órdenes de magnitud y dependen de la microestructura de la muestra (especialmente de la porosidad), ya que se ha mostrado que en estos sistemas es favorecida la difusión por los bordes de grano del material [37].



**Figura 1-10:** Temperatura de transición superconductora para distintos niveles de deficiencia de oxígeno. Extraído de [36].

En la figura 1-11 se puede observar un esquema extendido, con varias celdas unidad, del YBCO con  $\delta \leq 0.6$  donde presenta una estructura del tipo ortorrómbica mientras que para  $\delta \geq 0.6$  posee una estructura del tipo tetragonal [36]. Esta transición de una estructura ortorrómbica a tetragonal es una transición de segundo orden en una transformación orden-desorden [38] y es por eso que la transición es irreversible en atmósferas inertes, consecuencia directa de su relación con el contenido de oxígeno.

La estructura ortorrómbica puede ser representada como una superposición regular, a lo largo del eje **c**, de planos en las direcciones cristalinas **ab** de: **BaO** / **CuO<sub>2</sub>** / **Y** / **CuO<sub>2</sub>** / **BaO** / **CuO**, en la cual el único plano sin oxígenos es el plano de **Y**. La superconductividad ocurre principalmente en los planos **CuO<sub>2</sub>** mientras que los demás planos actúan como un depósito o reserva de carga. Se muestra con cuadrados las posiciones que pueden estar o no ocupadas por oxígenos y con círculos las que siempre lo están.



**Figura 1-11:** Esquema de la celda unitaria del YBCO, a la derecha se muestra una vista de los sucesivos planos  $ab$ .

Es sabido que en el YBCO su resistividad está determinada por el producto entre la concentración de portadores y la movilidad de los mismos, y que la concentración varía con el contenido de oxígeno [39]. Entonces, los cambios en la resistividad del material están íntimamente relacionados con la estequiometría de oxígenos y con cómo cambia ésta con la temperatura.

El mecanismo de conducción eléctrica del YBCO fue muy estudiado especialmente para la fase ortorrómbica donde presenta un comportamiento de alta conductividad denominado "mal metal" mientras que a bajas temperaturas el comportamiento del mismo depende de  $\delta$ . En la fase tetragonal, el YBCO es mucho más resistivo y posee un comportamiento en función de la temperatura dominado por el mecanismo denominado "variable range hopping" que será discutido en detalle en los resultados [40].

### Antecedentes de CR en YBCO

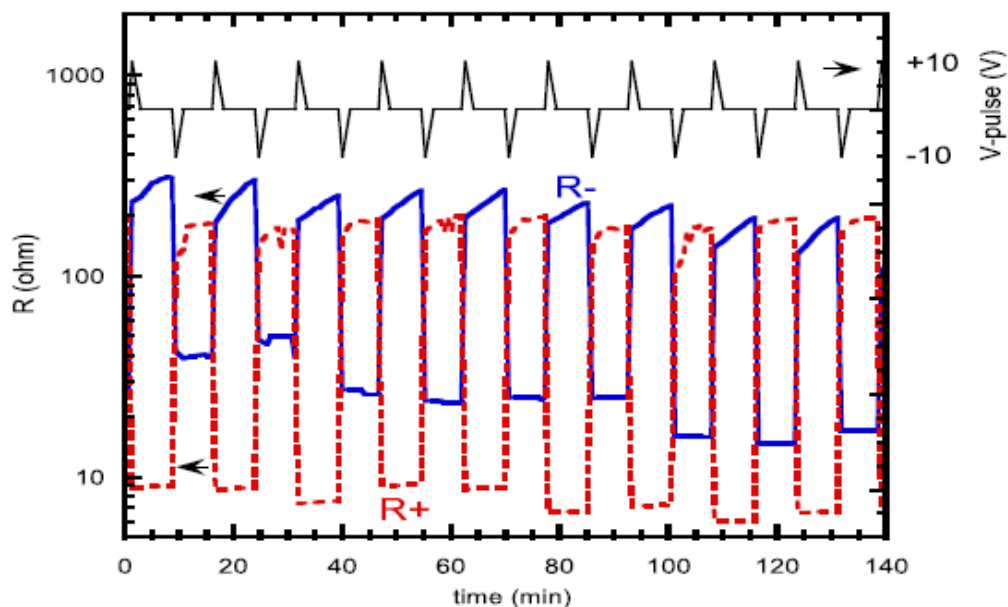
Existen varios antecedentes de CR en el YBCO, desde hace ya 20 años que se reporta la influencia del voltaje en la resistencia del contacto entre YBCO y un metal. Pero no es hasta 1998 que se reportan efectos de memoria en estos compuestos [35]

aunque sin mencionar la CR o dar una teoría significativa explicando los efectos observados.

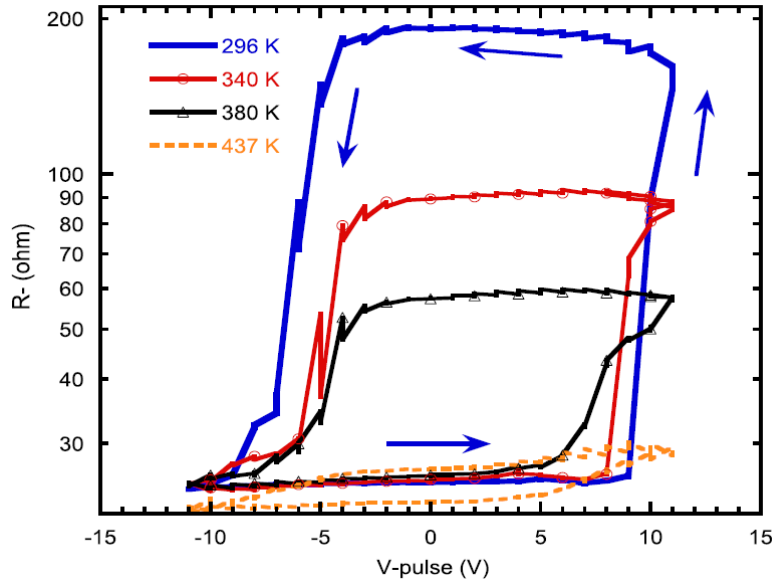
A principios de este siglo se reportaron las primeras mediciones de CR propiamente dichas, incluyéndolas dentro de un modelo de difusión de vacancias de oxígeno [7] [12] [13].

Particularmente se comprobó que el efecto es robusto y no volátil como se muestra en la figura 1-12. El cambio de resistencia observado depende principalmente del voltaje que se aplicó previamente, del metal utilizado como electrodo y de la temperatura. Como resultados principales en este sistema podemos enumerar los siguientes:

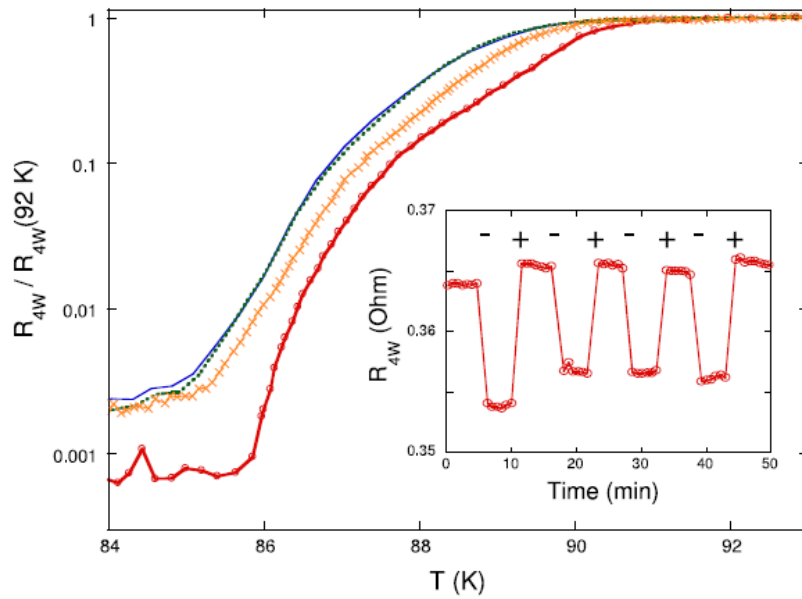
- La CR es estable, complementaria y bipolar (figura 1-12).
- La amplitud de la CR disminuye con la temperatura (figura 1-13).
- Se ha demostrado que existe un cambio en la muestra bulk (y no solamente en la interfase) pudiéndose modificar la temperatura de transición superconductora de la muestra (figura 1-14).



**Figura 1-12:** Resistencia remanente de los electrodos positivo ( $R^+$ ) y negativo ( $R^-$ ) para una muestra de YBCO con electrodos de Au y el voltaje aplicado en función del tiempo. Extraído de [12].



**Figura 1-13:** Ciclos de histéresis de la resistencia de contacto de YBCO con electrodos de Au a distintas temperaturas como función del voltaje aplicado previamente. Extraído de [12].



**Figura 1-14:** Transición superconductora de la muestra de YBCO con electrodos de Au (medida con la técnica de 4 terminales), se observa la variación de la temperatura de transición con la aplicación de pulsos y su parcial restauración. En el inset se muestra la CR para el bulk a temperatura ambiente. Extraído de [13].

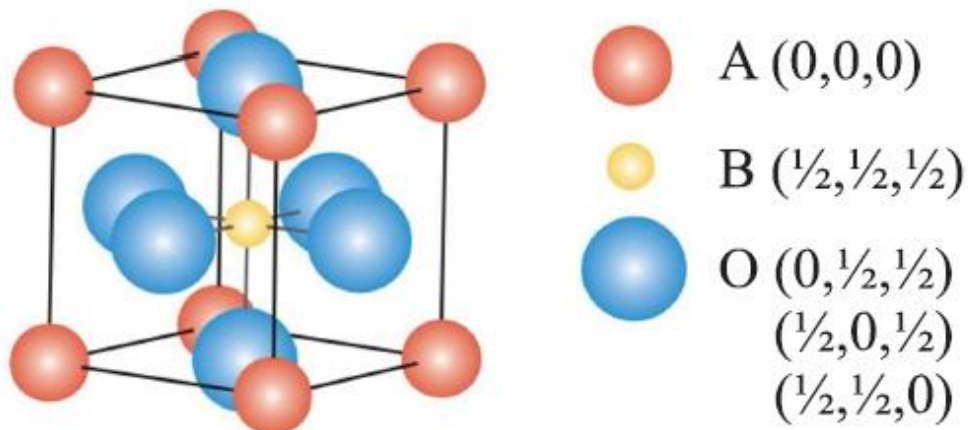
$\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  (LSMO)

A diferencia del YBCO, este material fue largamente estudiado como elemento de memoria por la comunidad, debido a su utilidad para las memorias magnéticas (MRAM), ya que posee una gran magnetorresistencia, y principalmente, a que posee una muy alta polarización de spin a temperatura ambiente, lo que es muy favorable para las memorias MRAM [41].

Se eligió trabajar con este material con el objetivo de comprender y controlar el mecanismo físico que genera la CR y analizar la posibilidad de acoplarlo con sus propiedades magnéticas, lo que podría generar un elemento de memoria híbrida entre la MRAM y la RRAM.

La estructura cristalina de los óxidos de manganeso es también del tipo perovskita ( $\text{ABO}_3$ ), en la cual el Mn se ubica en el denominado sitio B y el lantánido y la tierra rara (o alcalinotérreo) “comparten” el sitio A [25]. En esta estructura, esquematizada en la figura 1-15, cada ion Mn se encuentra en el centro de un octaedro formado por oxígenos.

La estructura de la perovskita cúbica ideal se encuentra distorsionada en la mayoría de las manganitas debido fundamentalmente a dos efectos: la diferencia en el tamaño de los cationes y el efecto Jahn - Teller, por el cual la distorsión del octaedro de oxígenos produce la separación de los niveles de energía 3d del ión de  $\text{Mn}^{+3}$ , produciendo una disminución en la energía. El ión en el sitio A tiene una coordinación 12 con el oxígeno, mientras que el del sitio B una coordinación 6.



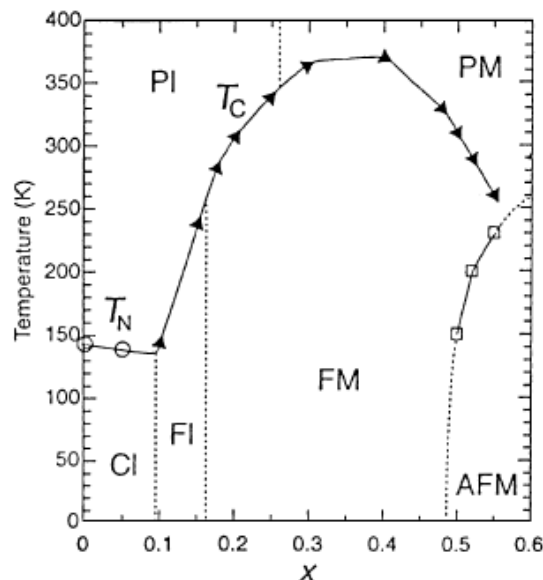
**Figura 1-15:** Estructura de la perovskita ideal y posiciones cristalográficas de los distintos iones.



Las manganitas fueron muy estudiadas en los últimos años debido a que presentan diagramas de fases en donde es evidente la fuerte relación entre propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas. A este escenario se agrega un nuevo ingrediente: se observó que el estado de baja temperatura de algunas manganitas, cuyo estado fundamental se consideraba homogéneo, está caracterizado por la coexistencia de fases con distinto orden magnético y distinto comportamiento eléctrico. Este fenómeno, denominado segregación de fases, surge de la competencia entre estados fundamentales ferromagnéticos y de orden de carga (CO) y ha introducido nuevas variables a tener en cuenta a la hora de describir las propiedades eléctricas y magnéticas de estos materiales [25] [42].

En la figura 1-16 se muestra el diagrama de fases magnéticas en función del contenido de Sr para el LSMO, se observa que para la composición estudiada en la presente tesis la muestra se encuentra en el estado ferromagnético-metálico.

En estos sistemas no sólo es importante el dopaje iónico, sino también que son muy sensibles a la cantidad de vacancias de oxígeno que poseen. Al igual que el YBCO estos compuestos poseen oxígenos muy lábiles y la cantidad de vacancias afecta fuertemente a las propiedades de las manganitas [25] [42]. Con lo que al mover vacancias de oxígeno con pulsos eléctricos se espera generar cambios importantes, principalmente en las propiedades eléctricas de estos compuestos.



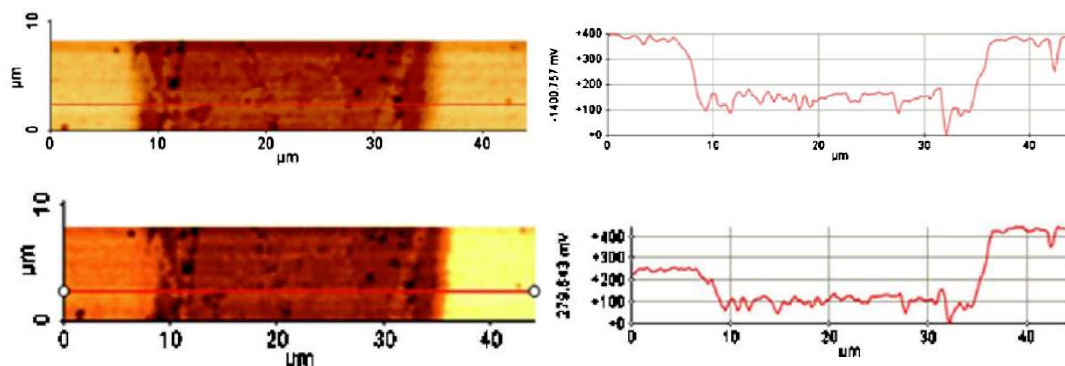
**Figura 1-16:** Diagrama de fases magnéticas derivado del estudio de muestras policristalinas de LSMO. Las distintas fases que aparecen corresponden a las siguientes siglas: paramagnético y aislante (PI), paramagnético y metálico (PM), canted y aislante (CI), ferromagnético y aislante (FI), ferromagnético y metálico (FM) y finalmente antiferromagnético y metálico (AFM). El diagrama de fases ha sido adaptado de la referencia [42].

## Antecedentes de CR en LSMO

Las primeras experiencias de CR en manganitas se llevaron a cabo a principios de este siglo y fueron realizadas principalmente en  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  (PCMO) [43] [44]. El PCMO es un compuesto similar al LSMO desde el punto de vista estructural aunque tiene un comportamiento aislante para todo el rango de sustitución en el sitio A, llamado "X" en la figura 1-16.

En dicho compuesto se encontró que el efecto de los pulsos eléctricos se concentraba en una región cercana a los electrodos [45] como se muestra en la medición de conductividad por microscopía de fuerza atómica de la figura 1-17. Un año después se comprobó la existencia del efecto en LSMO [46].

Aunque exista una diferencia en las características en el transporte eléctrico, ya que el PCMO se encuentra en la fase de orden de carga y aislante mientras que el LSMO en la composición estudiada es ferromagnético y conductor, se espera que la física detrás de la CR en estos dos compuestos sea similar. Ya que se ha encontrado CR en compuestos de PCMO dopados [47], que lo asemejan al LSMO al menos en su comportamiento magnético y eléctrico. Si bien no se realizaron pruebas exhaustivas, se cree que las muestras de LSMO se comportan según el modelo de CR bipolar desarrollado por Rozenberg et al. [7] y desarrollado en la sección "Modelo de CR para óxidos complejos con estructura de Perovskita". Esta conjetura es compatible con los resultados encontrados de CR en capas delgadas de PCMO por microscopía de fuerza atómica conductiva (ver figura 1-17), que además, en LSMO se ha demostrado que es posible escribir y borrar en forma localizada de manera repetible utilizando muy baja potencia [48].



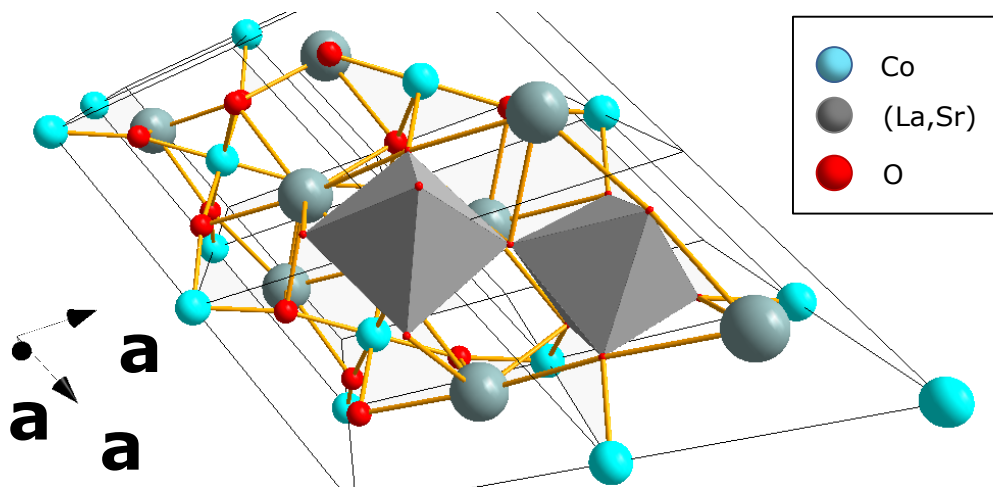
**Figura 1-17:** Observación directa de la CR en una muestra de PCMO con electrodos de Ag. Se muestra el perfil del potencial en la superficie con una corriente circulando desde la derecha (sin corriente arriba y con 1  $\mu\text{A}$  abajo), modificado de [45].

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$  (LSCO)

Hasta donde sabemos, no existen trabajos publicados mostrando CR en este compuesto, previos a la presente tesis. Se consideró entonces el interés de aportar información sobre las características de la CR en interfaces aún no reportadas, sumando al hecho de que se realizarían en un material crecido como film delgado, que es el soporte indicado para la realización práctica de dispositivos de memoria.

El LSCO tiene una estructura del tipo perovskita similar a los compuestos anteriormente mencionados. Al igual que las manganitas, la estructura cúbica se encuentra distorsionada. En esta ocasión la distorsión es del tipo romboédrica, esquematizada en la figura 1-18, que está asociada a un factor de tolerancia menor a 1 y resulta del hecho que el radio iónico del La es un poco menor que el que se necesita para una estructura cúbica [49].

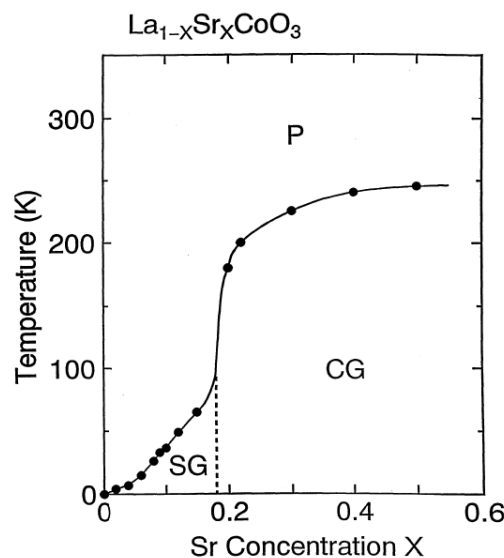
El diagrama de fases magnético es similar al del LSMO y se muestra en la figura 1-19. El aumento del orden magnético a medida que se aumenta la sustitución en el sitio A (marcado con "X" en la figura 1-19) ha sido interpretado como el surgimiento de racimos ferromagnéticos cuyo número y tamaño aumenta con el dopaje, hasta que ocurre una percolación en el sistema y alcanza un estado ordenado ferromagnético de orden de largo alcance para un  $X = 0.18$ . Para la composición estudiada ( $X = 0.3$ ) la muestra se encuentra en un estado paramagnético aislante a temperatura ambiente y pasa a una fase de vidrio de spin cantedo y metálico a alrededor de los 210 K.



**Figura 1-18:** Estructura cristalina del LSCO, se observa como los octaedros están levemente rotados entre sí.

La resistividad en este compuesto depende fuertemente del dopaje y del contenido de oxígeno [50] [51]. Mientras que el compuesto madre ( $X = 0$ ) es un aislante, la resistividad decrece al aumentar el dopaje y por arriba de la transición de vidrio de spin ( $X = 0.18$ ) muestra un carácter del tipo metálico en todo el rango de temperatura. Una clara anomalía cerca de la temperatura de Curie es observada que se corresponde con la respuesta del transporte eléctrico al ordenamiento magnético, revelando el acoplamiento entre las propiedades magnéticas y eléctricas del material, al igual que en las manganitas. Este sistema también presenta magnetorresistencia, lo cual es interesante a la hora de considerarlo para aplicaciones en memorias.

Una de las principales características que distinguen a las cobaltitas de las manganitas son las transiciones de estados de spin existentes en el cobalto. Si bien el estado de spin de la familia  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  es muy complejo y en general la muestra se encuentra en una mezcla de estados, el consenso general es que existe una coexistencia entre una fase de alto spin ( $t_{2g}^4 e_g^2, S = 2$ ) y spin intermedio ( $t_{2g}^5 e_g^1, S = 1$ ) en el ion de  $\text{Co}^{3+}$  mientras que se espera que el ion  $\text{Co}^{4+}$  se encuentre en un estado de spin bajo ( $t_{2g}^6 e_g^0, S = 0$ ) [51], aunque este tema se continúa discutiendo hoy en día.



**Figura 1-19:** Diagrama de fases magnéticas de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ . Las fases SG, CG, P representan vidrio de spin, vidrio de spin canted y paramagnético respectivamente. Figura extraída de [52].

Como se ha mencionado, todas las propiedades físicas del LSCO dependen fuertemente del contenido de oxígeno con lo que se espera una importante CR en estos sistemas y, al igual que con las manganitas, la posibilidad de tener un sistema híbrido entre las RRAM y las MRAM.

## **Objetivos y organización de la Tesis**

El objetivo de esta Tesis es el de estudiar en detalle la CR en los sistemas bipolares formados por una interfase metal/óxido complejo, cuyo comportamiento puede ser descrito mediante al modelo de migración de vacancias de oxígeno realizado Rozenberg et al. [7]. Se buscó extender la comprensión de la CR analizando la influencia de varios parámetros, principalmente la temperatura, el tiempo de retención de datos y la respuesta a ciclos de fatiga. Se intentará así entender los mecanismos físicos microscópicos que gobiernan el efecto de memoria, tanto como relacionar los parámetros de control con protocolos de escritura y lectura inteligentes para optimizar la vida útil de los dispositivos. Para ello se estudiaron 3 sistemas distintos, diferenciados por el óxido utilizado: YBCO, LSMO y LSCO. Cada uno con características, ventajas y desventajas propias que fueron previamente mencionadas. Debido a la universalidad del efecto, los resultados de la Tesis se han separado en secciones según el estudio realizado y se enumeran a continuación, indicando en qué sistema se han realizado:

- (i) En la muestra de capa delgada (LSCO) se realizaron caracterizaciones exhaustivas de las propiedades del material que se compararon con el bulk cerámico para asegurar la buena calidad de la muestra (que no presente impurezas que afecten las propiedades estudiadas) y proveer de datos detallados sobre sus características particulares.
- (ii) En todas las muestras se realizaron estudios en función de la temperatura de los ciclos de histéresis de la conmutación resistiva (RSHL) junto con sus parámetros principales:  $V_{\text{set}}$ ,  $V_{\text{reset}}$  y la amplitud relativa ( $\alpha$ ), relacionando los resultados encontrados con el mecanismo de conducción dominante en cada caso.
- (iii) En todas las muestras se realizaron estudios de relajación temporal del estado de resistencia ligado al aspecto práctico del tiempo de retención de la

información de un dispositivo de memoria. De esta manera, se buscó develar el mecanismo microscópico responsable de la relajación.

- (iv) En las muestras cerámicas, se utilizó un algoritmo de escritura y borrado automático para dar una idea de la vida útil de los dispositivos lográndose ~ 1700 conmutaciones consecutivas exitosas en la interfase Ag/LSMO y ~ 3000 en Au/YBCO.
- (v) En la muestra cerámica de YBCO se realizó un estudio detallado del efecto de la acumulación de pulsos idénticos y del análogo eléctrico a la fatiga mecánica para poder estimar la vida útil del sistema estudiado y como utilizar esta información para mejorar el rendimiento de los posibles dispositivos de memoria.
- (vi) En todas las muestras se realizaron caracterizaciones de transporte eléctrico y, utilizando las curvas de corriente – tensión (IV), se hizo un estudio detallado del mecanismo de conducción que domina en cada sistema, generando una imagen del efecto de los pulsos eléctricos en los mismos. En el caso de la muestra de YBCO, adicionalmente se estudió cómo afecta el voltaje y la acumulación de pulsos al mecanismo de conducción encontrado.

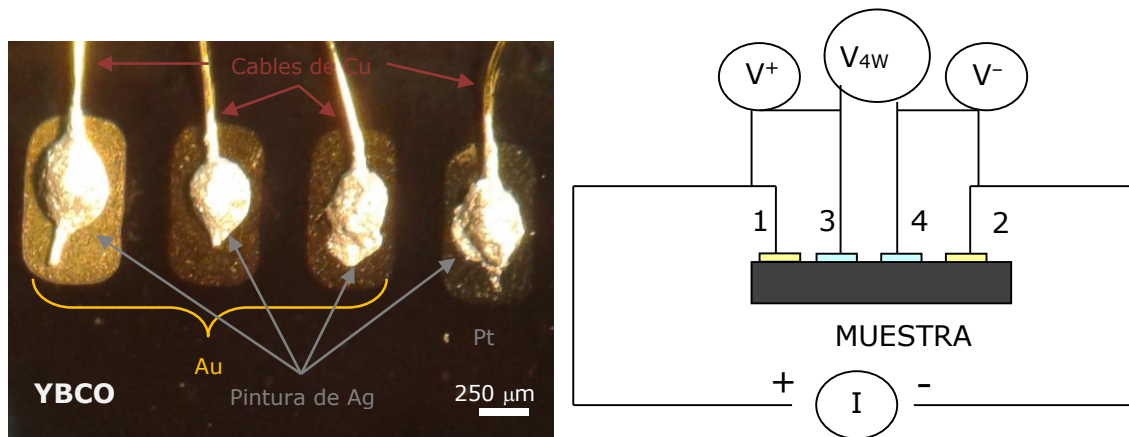


# Técnicas experimentales

## Preparación de las muestras para estudios de transporte eléctrico

Para realizar estudios de transporte eléctrico fue necesario, ante todo, preparar las muestras en lo que se refiere a la configuración de electrodos. Luego de realizar la limpieza del material se procedió a realizar el depósito de cuatro electrodos metálicos. Una foto de los electrodos junto con su esquema eléctrico puede verse en la figura 2-1.

Se utilizaron para este estudio electrodos de Au, Ag y Pt o una combinación de estos metales. Se varió el material metálico utilizado en los electrodos para poder revelar cómo afecta el metal en el mecanismo microscópico que existe detrás del cambio de la resistencia o simplemente para lograr obtener solo una interfase que posea CR para facilitar el estudio. Los metales fueron elegidos por poseer una distinta combinación de función trabajo [53] y potencial de oxidación [4].



**Figura 2-1:** Izquierda: foto de una muestra de YBCO con 3 electrodos de Au y uno de Pt. Derecha: Esquema de los contactos utilizados para las mediciones, llamamos  $R^+$  a  $R_1$  y  $R^-$  a  $R_2$ . El par 1 - 2 es utilizado para introducir los pulsos eléctricos y los pares 13, 42 y 34 para medir la caída de potencial en el contacto 1, 2 y en la muestra (a 4 terminales) respectivamente.

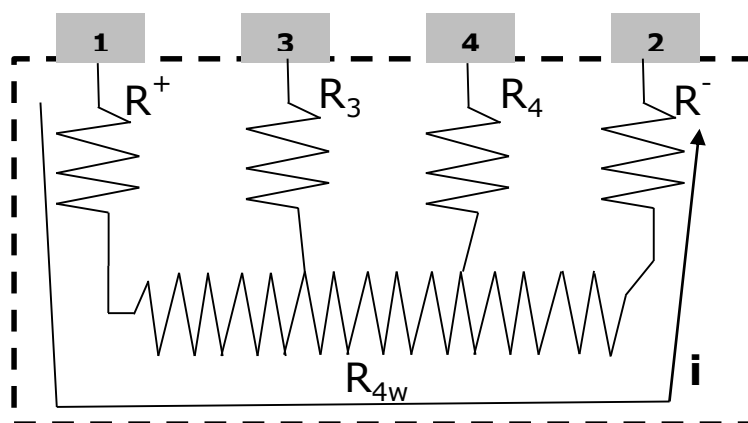
El metal del electrodo fue depositado directamente sobre la muestras mediante la técnica de sputtering. El tamaño de estos electrodos es aproximadamente de  $(0,3 \times 1)$  mm y la distancia entre ellos es de  $(0,5 \pm 0.2)$  mm.



Se adhirieron cables de Cu de 70  $\mu\text{m}$  de diámetro utilizando pintura conductora de Ag, cuidadosamente asegurándose de no contactar directamente la muestra. En el caso de los electrodos de Ag no se realizó sputtering sino que los cables de Cu fueron adheridos directamente a la muestra por medio de la pintura conductora.

El sistema de cuatro contactos utilizado, cuyo circuito equivalente se grafica en la figura 2-2, permite medir la resistencia de cada contacto por separado. Dependiendo qué resistencia se desee medir, se eligen los contactos por donde se medirán las diferencias de potencial. Si se quiere medir la resistencia de la muestra, se inyecta corriente por los contactos 1 – 2 y se mide la diferencia de tensión entre los contactos 3 y 4, es decir, la técnica usual de 4 terminales.

En cambio, si lo que se desea medir es la resistencia de alguna de las interfases, se inyecta corriente por los mismos contactos 1 – 2 y se mide tensión entre el contacto elegidos, por ejemplo, el 1 y el contacto más cercano. Para este caso, la medición de voltaje será entre el 1 y el 3. Observamos que como la corriente circula entre 1 y 2, la caída de voltaje sobre el electrodo 3 es nula (ya que por él no circula corriente). De esta manera es medida una parte de la resistencia de la muestra, que, para la mayoría de los casos estudiados, se la considera despreciable en comparación con la resistencia del contacto (que denominaremos en este caso  $R^+$ ). Esto es así ya que, en nuestro caso, la resistencia de la muestra es por lo menos un orden de magnitud menor a la resistencia de los contactos para todos los materiales utilizados.



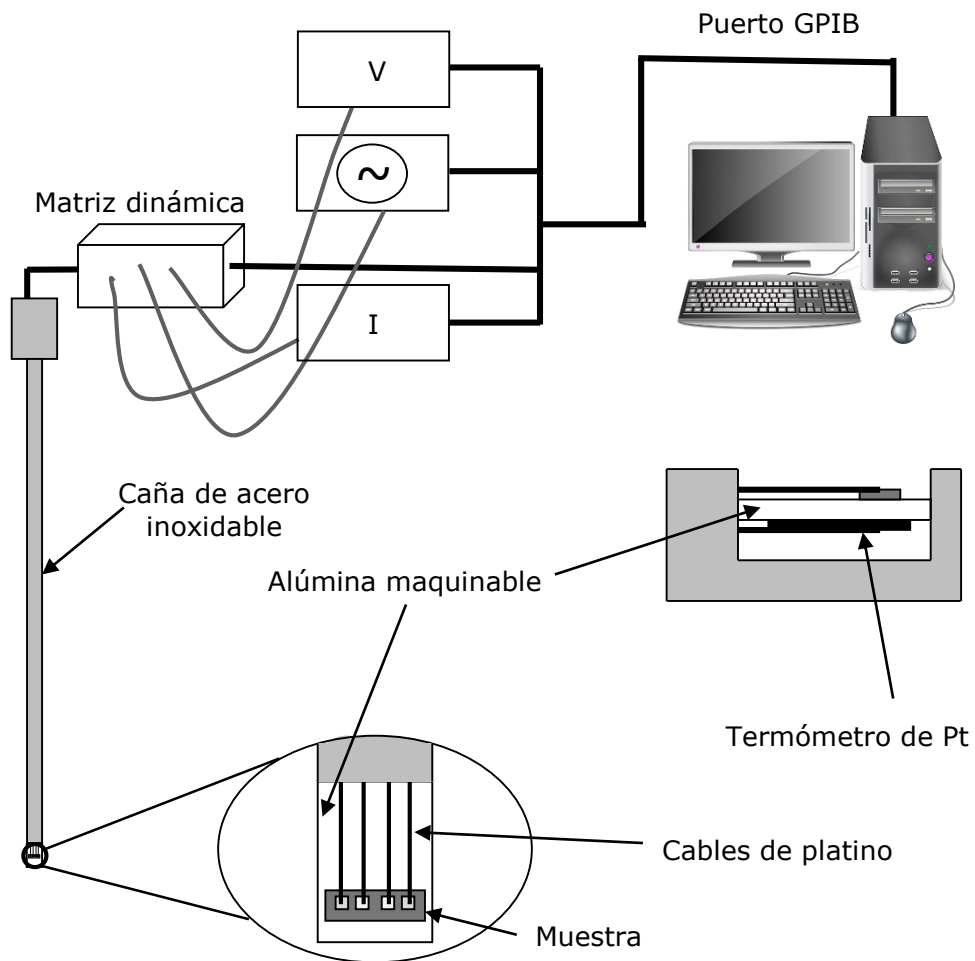
**Figura 2-2:** Circuito equivalente utilizado para realizar las mediciones, debido a que por el electrodo 3 y 4 no circula corriente, se desprecian las resistencias  $R_3$  y  $R_4$ .

Luego se colocó la muestra con los contactos en un crióstato (caña) de acero inoxidable junto con un termómetro de platino en buen contacto térmico con la muestra, para registrar la temperatura en paralelo durante todas las mediciones de resistencia o voltaje.

Las mediciones propiamente dichas se realizaron con dos montajes experimentales distintos, que fueron controlados utilizando programas realizados en Labview, que llamaremos **A** y **B**:

**A.** Este arreglo experimental fue utilizado para las mediciones en las muestras cerámicas y está esquematizado en la figura 2-3. Las mediciones fueron realizadas a través de una matriz dinámica controlada por un equipo Hewlett Packard modelo 34970A. El termómetro está directamente conectado al multiplexor de la unidad, permitiendo medir temperaturas en paralelo con el resto de las mediciones. Un generador de funciones Agilent modelo 33250A se conectó directamente a los contactos 1 y 2 y proveyó los pulsos eléctricos de escritura/borrado, que en todos los casos fueron pulsos cuadrados de ancho entre 0.1 y 12 ms. Se utilizó una fuente programable Keithley modelo 220 como fuente de corriente y un nanovoltímetro Agilent modelo 34420A para medir las diferencias de potencial a bajas corrientes (entre 10 y 100  $\mu\text{A}$ ) y evaluar así la resistencia remanente (lectura) de los contactos y la muestra suponiendo una relación lineal ( $R = V/I$ ). Para realizar las curvas IV, se utilizaron también ambos instrumentos.

**B.** Para las mediciones en la muestra de capa delgada se utilizó una unidad de fuente/medida de precisión Agilent B2902A, la cual se utilizó para enviar los pulsos cuadrados de un ancho de 1 a 10 ms y medir en simultáneo las caídas de tensión deseadas, es decir se utilizó el mismo equipo para todas las mediciones (salvo las de temperatura que para ello se utilizó la misma matriz que en el montaje anterior).



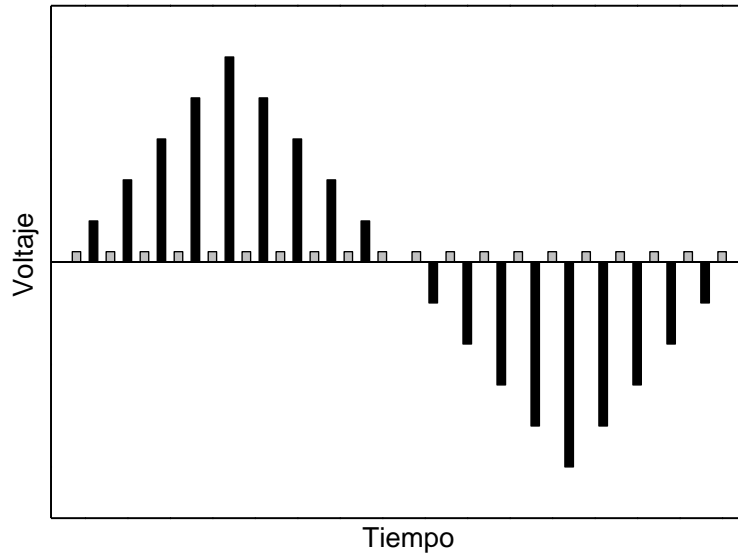
**Figura 2-3:** Esquema experimental **A**, utilizado para las mediciones en muestras cerámicas.

## Protocolos de medición

Como se ha mencionado previamente, los óxidos estudiados poseen (o se espera que posean en el caso del LSCO) una CR bipolar y que el efecto esté relacionado con un movimiento de iones de oxígeno. Para estudiar en detalle los parámetros críticos que controlan la CR se han realizado distintos protocolos de medición que serán descritos en detalle a continuación, cada uno con una característica particular con el objetivo de describir más eficientemente el efecto a estudiar.

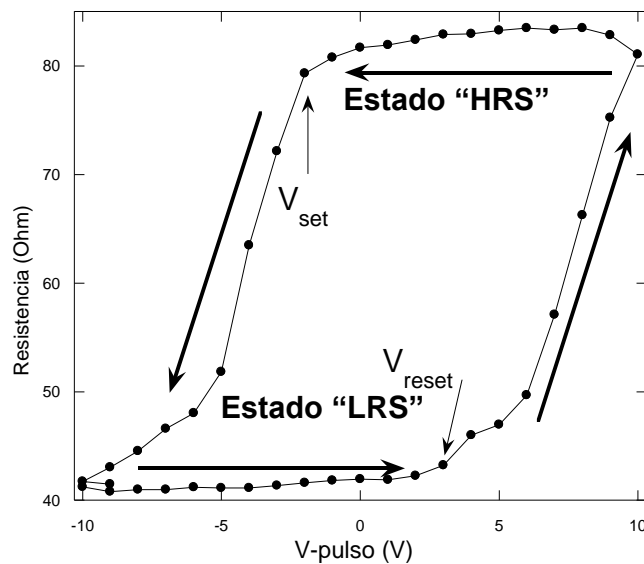
### Ciclos de Histéresis de la Conmutación Resistiva (RSHL)

Para ver como es la relación entre la resistencia de cada contacto (y de la muestra) con el voltaje aplicado, se realizaron ciclos de histéresis de la conmutación resistiva (RSHL, por sus siglas en inglés). Estos consisten en aplicar una serie de pulsos eléctricos de voltaje y luego medir, con una pequeña corriente de prueba, cuál es el estado resultante de la resistencia de los contactos para cada valor de  $V$  aplicado previamente. De esta manera se completa un ciclo cerrado en voltajes, donde, por ejemplo  $V$  varía discretamente de 0 a un valor máximo ( $V_{\text{máx}}$ ) al valor mínimo ( $V_{\text{mín}}$ ) para completar el ciclo hasta volver a 0 nuevamente:  $0 \rightarrow V_{\text{máx}} \rightarrow V_{\text{mín}} \rightarrow 0$  (ver figura 2-4). De esta manera, graficando  $R$  vs.  $V$ -pulso aplicado, se puede observar la respuesta del material a un amplio rango de valores de voltajes. Mostrando, en primer lugar, cual es el valor de voltaje mínimo necesario para producir un cambio de estado en la resistencia de la muestra a estudiar. Además se puede comprobar que el cambio de resistencia generado por los pulsos eléctricos es no volátil ya que los valores de resistencia se miden cierto tiempo después de los pulsos de voltaje aplicados. Con este protocolo de medición también es posible observar la reversibilidad del proceso y la complementariedad del mismo, es decir que ambos contactos responden de manera opuesta a los pulsos aplicados, característica que fue desarrollada en [12], descartando que el efecto tenga que ver con el calentamiento de la muestra.



**Figura 2-4:** Esquema del protocolo de pulsos utilizado para las mediciones de RSHL, en los pulsos grises se mide la resistencia remanente (pulsos de lectura) mientras que en algunas experiencias también se midió la resistencia instantánea marcada en negro (escritura/borrado).

En la figura 2-5 se muestra un RSHL típico para una muestra de YBCO con electrodos de Pt, en ella se puede observar la existencia de los dos estados de resistencia, estables en un alto rango de voltajes. Además, es posible distinguir cuales son los voltajes críticos para producir los cambios de resistencia así como estudiar las zonas de transición, demostrando la utilidad de esta clase de mediciones.



**Figura 2-5:** RSHL característico para la resistencia de un contacto de una muestra de YBCO con electrodos de Pt. Se pueden distinguir claramente los estados de resistencia alta (HRS), baja (LRS) así como los voltajes críticos de  $V_{set}$  y  $V_{reset}$  y las zonas de transición entre los ellos.

## Mecanismos de conducción

Para complementar el estudio de las RSHL se analizaron las curvas corriente – tensión (IV) de los contactos para averiguar cuál es el mecanismo de conducción en las interfases estudiadas.

La forma de medir este tipo de curvas es sencillo: en el caso del montaje experimental **A** se utiliza la fuente de corriente programable Keithley 220 para inyectar la corriente a la muestra por el par de contactos 1 – 2 y se mide tensión en el par de electrodos que se desea estudiar. Mientras que en el montaje **B** se utiliza la fuente Agilent B2902A donde se midió la caída de potencial durante el pulso, es decir que la curva IV medida en **B** es pulsada y no continua como en el caso de **A**. El par de contactos donde se mide la diferencia de potencial varía según qué interfase es la que se quiera observar, de modo idéntico a los RSHL. Todas las mediciones son acompañadas por una medición de temperatura.

Este tipo de estudio es muy útil para comprender cuál es el mecanismo de conducción eléctrica entre los electrodos ya que según el mecanismo de conducción dominante que posea la juntura metal/óxido utilizada tendrá una curva IV diferente [32].

## Relajaciones temporales

Desde las primeras mediciones de CR en manganitas se observó una relajación temporal de la resistencia de los contactos [8] [44]. Nian y colaboradores [8], mostraron que existe una relajación de la resistencia en las zonas de transición del RSHL y en los extremos del mismo, donde la potencia que se le entrega a la muestra es mayor que asociaron a la difusión de vacancias, producida por la acumulación espacial de las mismas por la aplicación de los pulsos eléctricos. Además dicha relajación se ve modificada por el contenido de oxígeno de la muestra de PCMO.

Tras haber comprobado que el YBCO y el LSMO también presentaban esta situación, se procedió a caracterizar dicha evolución en función de la temperatura y de la potencia aplicada.

El protocolo de medición para este tipo de estudio consistió en enviar un tren de  $20 \times 10^3$  pulsos de voltaje con una frecuencia de 1 kHz y un ciclo de trabajo del

50%. Se fueron variando tanto la temperatura como el voltaje para estudiar el efecto de la potencia entregada en cada interfase y de la temperatura. Luego de la aplicación del tren de pulsos se midió la evolución de las resistencias de los contactos (y de la muestra) en función del tiempo, utilizando una pequeña corriente de prueba (10  $\mu$ A). En paralelo se midió la temperatura para asegurarse de que el efecto observado no sea provocado por el calentamiento / enfriamiento de la muestra.

Este tipo de estudios nos indica cuáles son los tiempos característicos de la retención del estado de la CR y de qué dependen estos tiempos. Información necesaria para entender cuál es el mecanismo microscópico que domina en el cambio de estado de la resistencia de la interfase, y por ende, de la información almacenada en este tipo de memorias.

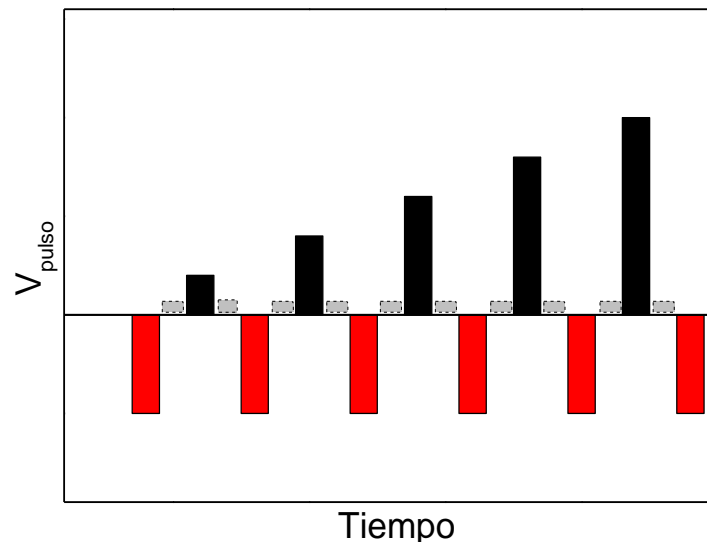
### Acumulación de pulsos, fatiga y repetitividad

En cualquier dispositivo de memoria de estado sólido, estudiar el efecto de la acumulación de pulsos idénticos es fundamental, ya que su utilización consiste en cambiar una propiedad intrínseca del sistema de manera reversible. Ello generalmente conlleva la aplicación de grandes tensiones (ver tabla 1-1) que pueden dañar al material si se aplican por suficiente tiempo o pueden generar un efecto de fatiga eléctrica al acumular ciclos de escritura/borrado. Entender el mecanismo que genera el efecto de fatiga eléctrica ayudó a aumentar la vida útil de las memorias FeRAM varios órdenes de magnitud [54]. Con este objetivo en mente, se realizaron distintos estudios para determinar los efectos de la acumulación de pulsos idénticos y de fatiga eléctrica en los sistemas analizados en la presente tesis.

Los estudios de acumulación y fatiga eléctrica se realizaron solamente en la muestra de YBCO con tres electrodos de Au y uno de Pt. Esta elección de electrodos se debe a que se comprobó previamente que el electrodo de Pt posee una CR considerablemente menor que el de Au, lo que facilita el estudio del efecto de la interfase Au/YBCO sin que la otra afecte los resultados observados. Se utilizó el arreglo experimental **A** con un protocolo de pulsado que se esquematiza en la figura 2-6 y se describe a continuación:

- (i) Se estabiliza la temperatura que será controlada durante todo el experimento a un 0.5%.

- (ii) Se prepara la muestra de tal manera que se encuentre en el estado LRS (por ejemplo con pulsos de -5 V).
- (iii) Luego se aplica una serie de pulsos ( $10^4 \leq N \leq 5 \times 10^5$ ) de voltaje opuesto de 100  $\mu$ s de ancho y una frecuencia de 1 kHz.
- (iv) Luego de la aplicación de los pulsos la resistencia remanente es medida con una pequeña corriente de prueba. Luego se calcula una amplitud relativa de cambio de la resistencia en esa interfase:  $\alpha = (R_{HRS} - R_{LRS})/R_{LRS} = \Delta R/R_{LRS}$ .
- (v) Se repite el ciclo de (ii) a (iv) pero con un voltaje mayor en el paso (iii).
- (vi) Una vez llegado al voltaje máximo se procede a repetir todo el proceso de (ii) a (v) para otro número de pulsos por serie.
- (vii) Finalmente se repite todo el proceso para una temperatura diferente.



**Figura 2-6:** Esquema del protocolo de pulsos utilizado para las mediciones de fatiga, en los pulsos rojos se vuelve el sistema al estado LRS en la interfase Au/YBCO mientras que la resistencia no volátil es medida con un pulso de amplitud pequeña marcado en gris.

Luego se estudió la repetitividad del efecto, con el objetivo de estimar la vida útil de la memoria, cabe destacar que el estudio se realizó para las muestras cerámicas (YBCO y LSMO) y se espera poder controlar con más detalle el proceso de fabricación para mejorar el rendimiento de los dispositivos de memoria. Para este estudio se utilizó el montaje experimental **A**. Aplicando trenes de pulsos de polaridades opuestas se buscó lograr el mayor número de conmutaciones consecutivas posibles.





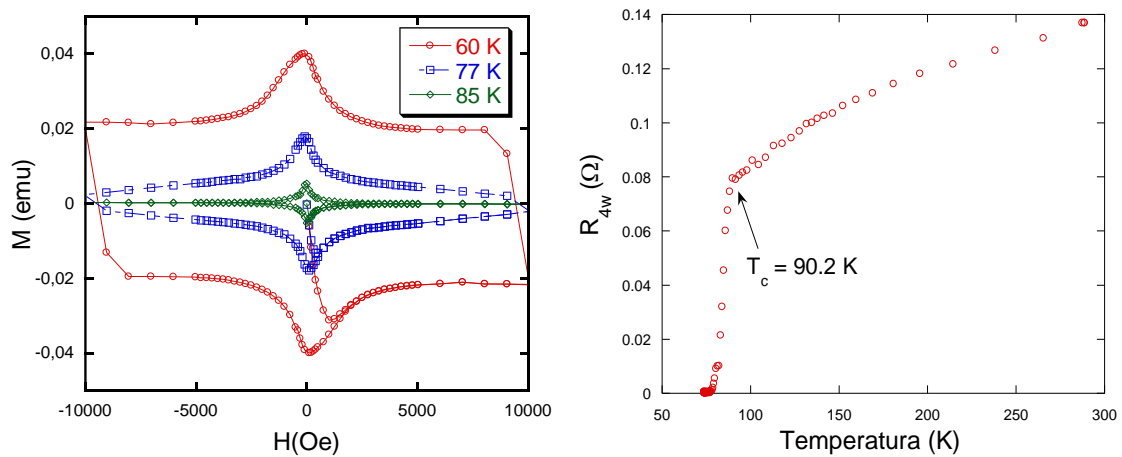
# Resultados y discusión

## Caracterización de los sistemas estudiados

### YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> (YBCO)

En la presente tesis se trabajó con muestras cerámicas texturadas de YBCO comerciales fabricadas por *CAN SUPERCONDUCTORS, S.R.O.*. Para el estudio de la CR se cortó la pastilla original con una sierra de diamante en pequeñas muestras de dimensiones promedio de (1 x 0.4 x 0.1) cm.

En la presente Tesis se realizaron caracterizaciones eléctricas y magnéticas para corroborar la calidad del material y estimar su estado de oxigenación a partir de su transición superconductor y utilizando la información del trabajo de Jorgensen et al. [36]. Para ello se midió la resistividad en función de la temperatura utilizando la técnica de cuatro terminales y luego una curva del tipo M(H) realizada en un magnetómetro tipo SQUID (figura 3-1) de Quantum Design.



**Figura 3-1:** Izquierda: Magnetización vs. Campo magnético aplicado. Este tipo de mediciones permite caracterizar a los superconductores estableciendo una corriente crítica. Derecha: resistencia en función de la temperatura medida a través de la técnica de cuatro terminales.

La figura 3-1 muestra una clara transición superconductora a una temperatura de  $(90.2 \pm 0.02)$  con un comportamiento del tipo “metálico” para  $T > T_c$  como fue largamente reportado en este compuesto [55]. También se observan las curvas de magnetización que también son típicas y de donde es posible extraer la corriente crítica de la siguiente ecuación:  $J_c(H) = \Delta M(H)/d$  donde  $d$  es una longitud característica que depende del tamaño de la muestra y de su geometría y  $\Delta M$  es el ancho del ciclo de magnetización [55]. De la figura 3-1 se estableció una temperatura de transición de  $T_c \approx 90$  K y una corriente crítica  $J_c(77\text{ K}) \approx 10^3$  A/cm<sup>2</sup>, lo que demuestra que el YBCO utilizado posee propiedades similares a las reportadas en la literatura para muestras sin impurezas y un dopaje aproximado de  $\delta = 0.03$ .

#### La<sub>0.66</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> (LSMO)

La muestra de LSMO fue provista por la Dra. Leyva (CAC – CNEA), fue fabricada por el por el método de Sol-Gel y fue previamente caracterizada mediante estudios estructurales, eléctricos y magnéticos en numerosas publicaciones del grupo [56] [57] [58], asegurando la calidad de la muestra y la composición de la misma. En la presente tesis se usaron 2 muestras rectangulares de (1.2 x 0.3 x 0.15) cm.

#### La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub> (LSCO)

Se trabajó con una muestra de capa delgada de 100 nm de espesor que fue provista sin caracterización previa (salvo por el espesor, medido por microscopia de transmisión electrónica de alta resolución (HRTEM)) por el Dr. Kais Daoudi. La muestra fue depositada sobre un sustrato monocristalino de LaAlO<sub>3</sub> (LAO) por medio de descomposición metal/orgánica, los detalles de la preparación se encuentran en [59]. Una de las principales razones de la elección del LAO como sustrato es la buena coincidencia de los parámetros estructurales con el LSCO, donde (si se los convierten en una base pseudocúbica) el LSCO posee un parámetro de malla típico de  $(0.3814 \pm 0.0005)$  nm [49] mientras que el LAO uno de  $(0.3792 \pm 0.0001)$  nm, lo que significa un desacuerdo de solo el -0.58%  $([a_{\text{LAO}} - a_{\text{LSCO}}]/a_{\text{LAO}}) \times 100$ . Este pequeño desacuerdo en los parámetros de malla ayuda a que el film crezca de manera epitaxial y mantenga la coherencia de fase a mayores espesores. Sin

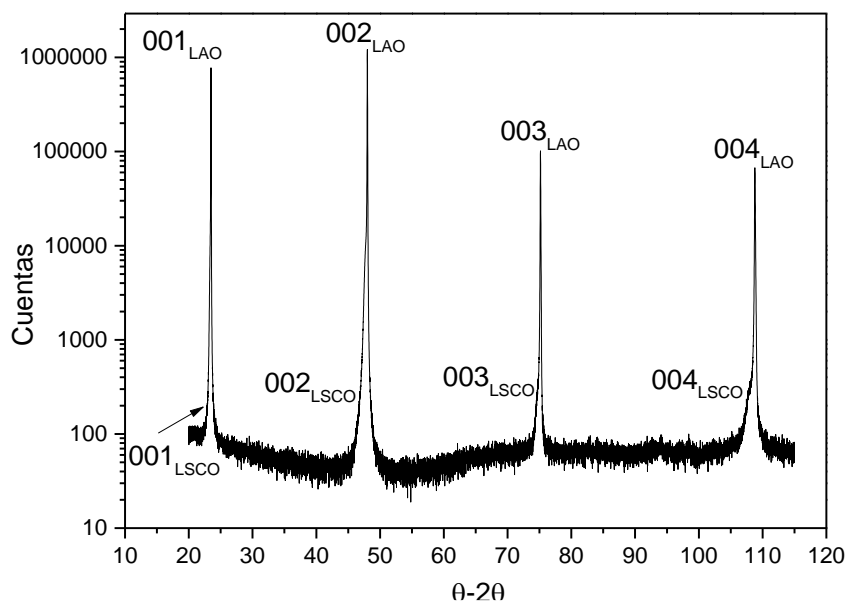
embargo, el desacuerdo de los parámetros de malla también podría producir un efecto de compresión en el film.

Según como fue realizado, el proceso de depósito y crecimiento afecta a todas las propiedades del film, es por eso que una caracterización detallada es imperativa. La muestra fue caracterizada por varios métodos, incluyendo difracción de rayos X, magnetización y resistividad en función de la temperatura.

Los estudios de rayos X se realizaron en dos partes:

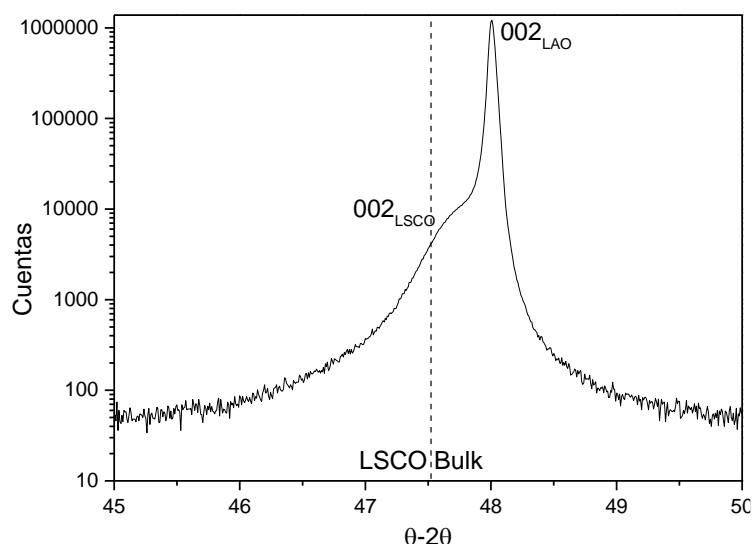
- Para comprobar la pureza de la fase cristalina y asegurar el crecimiento epitaxial de la muestra se utilizó un difractómetro BRUKER D8 con una geometría Bragg-Brentano utilizando un haz monocromático de longitud de onda  $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$  ( $\text{CuK}\alpha 1$ ) y un detector unidimensional LynxEye (figuras 3-2 y 3-3).
- Se realizaron mapas del espacio recíproco con un equipo RIGAKU Smartlab equipado con un ánodo rotante (9 kW). El haz del ánodo fue colimado y monocromado utilizando un espejo parabólico unidimensional y dos cristales de Ge en la configuración 400 para generar un haz incidente a la muestra con rayos paralelos y solo conteniendo la longitud de onda  $\text{CuK}\alpha 1$ . Después de la muestra se utilizaron 2 rendijas tipo soller arregladas en cruz de (1.0 mm x 10 mm y 2.5°) con un detector puntual por centelleo (figura 3-4).

Los resultados de rayos X en la geometría Bragg-Brentano muestran un film de buena cristalinidad con una única fase que crece de manera epitaxial. En la figura 3-2 se grafica el difractograma obtenido en la geometría  $\theta$ - $2\theta$  mostrando solamente la existencia de la reflexiones en los planos (00l) tanto para el sustrato como para el LSCO. La figura 3-3 muestra en detalle la reflexión 002 de la figura anterior, donde se observa que dicha reflexión se encuentra casi en el mismo lugar para el LSCO que para el LAO, lo cual era un resultado esperado ya que los parámetros de malla en la base pseudocúbica del LSCO y del LAO son similares.



**Figura 3-2:** Difractograma de rayos X en la geometría  $\theta$ - $2\theta$  para el film de LSCO sobre un sustrato de LAO. Se marca las reflexiones obtenidas tanto para el sustrato como para el film de LSCO.

En la figura 3-3 también se muestra qué ángulo correspondería al parámetro de malla del compuesto de LSCO bulk (también escrito en una base pseudocúbica) para dicha reflexión calculado de los datos de [49]. Se observa que, si bien el valor es muy cercano al encontrado en la capa delgada, se encuentra en valores levemente menores en ángulo, es decir que posee un parámetro de malla levemente superior. Si bien los valores utilizados corresponden a la base pseudocúbica, es necesario recordar que esta geometría utilizada sólo tiene información de los planos perpendiculares a la superficie del film, consecuentemente sólo es posible obtener el valor del parámetro de malla en la dirección fuera del plano (el denominado eje cristalográfico "c" del LAO).



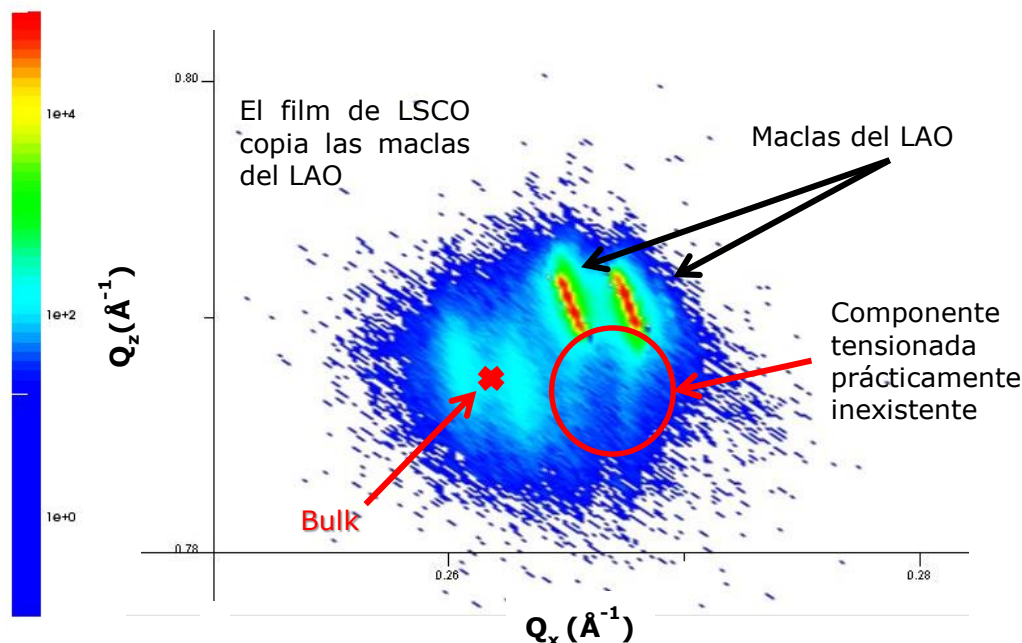
**Figura 3-3:** Detalle del difractograma alrededor de la reflexión de Bragg 002 del LAO, en líneas punteadas se muestra la posición teórica de esta reflexión para la muestra bulk de LSCO.

Esta diferencia encontrada entre el parámetro de malla del bulk y del film puede deberse a que el sustrato está ejerciendo una fuerza de compresión sobre el parámetro de malla en el plano del film que, si conserva su módulo de Poisson, se ve reflejada en un cambio del parámetro de malla en la dirección fuera del plano, que es la observada por las mediciones en la geometría  $\theta$ -2 $\theta$ .

Para estudiar en detalle cuál es el efecto del sustrato en los parámetros de malla dentro del plano, se realizó un mapa del espacio recíproco alrededor de la reflexión 031 del LAO que se muestra en la figura 3-4. En la figura se observa que existen dos distorsiones distintas. La primera es una distorsión a lo largo del eje  $Q_z$  que es debida al tamaño finito de la muestra y es usual cuando se estudian capas delgadas. La segunda, proviene de la óptica utilizada y se caracteriza por un alargamiento en la dirección perpendicular a la componente radial en los ejes  $Q_z$  y  $Q_x$ , es decir, perpendicular al vector que pasa por el (0,0) debido a que haz no es perfectamente monocromático y existe una pequeña distribución en la longitud de onda medida.

Al estudiar el mapa del espacio recíproco se nota que el cristal de LAO posee dos maclas que no son distinguibles en la geometría  $\theta$ -2 $\theta$  y que el film parece “copiar” en dos componentes distintas con una buena cristalinidad, la componente principal que se encuentra alrededor del valor donde estaría la muestra bulk de LSCO y que explica la diferencia del parámetro de malla observado en la otra geometría. Pero también existe una segunda componente menor en intensidad que se encuentra en el mismo valor de  $Q_x$  pero con menor valor de  $Q_z$  que las maclas del LAO, indicando

que parte de la muestra se encuentra tensionada debido al desacuerdo de los parámetros de malla entre el LAO y el LSCO ya mencionado.



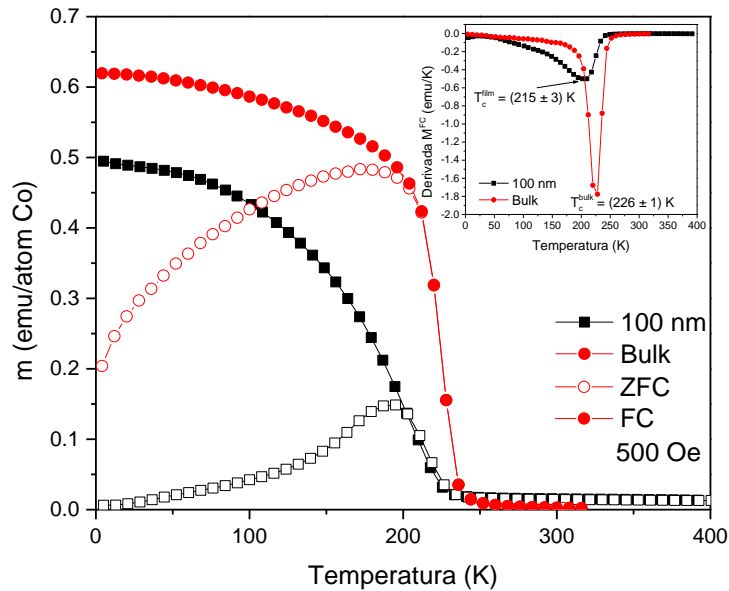
**Figura 3-4:** Mapa del espacio recíproco de la reflexión 031 de la muestra de LSCO de 100 nm de espesor sobre un sustrato de LAO, se observa el buen crecimiento epitaxial y la poca influencia del sustrato en los parámetros cristalográficos obtenidos.

Los resultados de magnetización y resistividad muestran coincidencias con las características reportadas en el bulk [60] y se muestran en las figuras 3-5 y 3-6 respectivamente. Cabe aclarar que para realizar una mejor comparación entre las características del film y del bulk se decidió sinterizar una pastilla de LSCO cerámico. Para ello se utilizó un proceso de reacción de estado sólido cuyas caracterizaciones se muestran junto a las de la capa delgada.

En la figura 3-5 se muestra la magnetización medida en dos protocolos distintos, el primero enfriando la muestra a campo nulo y luego midiendo la magnetización DC con un campo de 500 Oe mientras se calienta la muestra, denominado ZFC por sus siglas en inglés, y el segundo, enfriando la muestra en presencia del campo mencionado (llamado FC en este caso).

Los comportamientos generales de ambas muestras son similares aunque existen varias diferencias que vale la pena destacar: en primer lugar la temperatura de Curie ( $T_c$ ), que se determinó como el mínimo de la derivada de la magnetización

y se presenta en el inset de la figura 3-5, es mayor en la muestra cerámica, lo cual es razonable teniendo en cuenta que el mapa del espacio recíproco mostró que parte del film se encuentra tensionado y se ha demostrado que ello genera una disminución de la  $T_c$  [61].



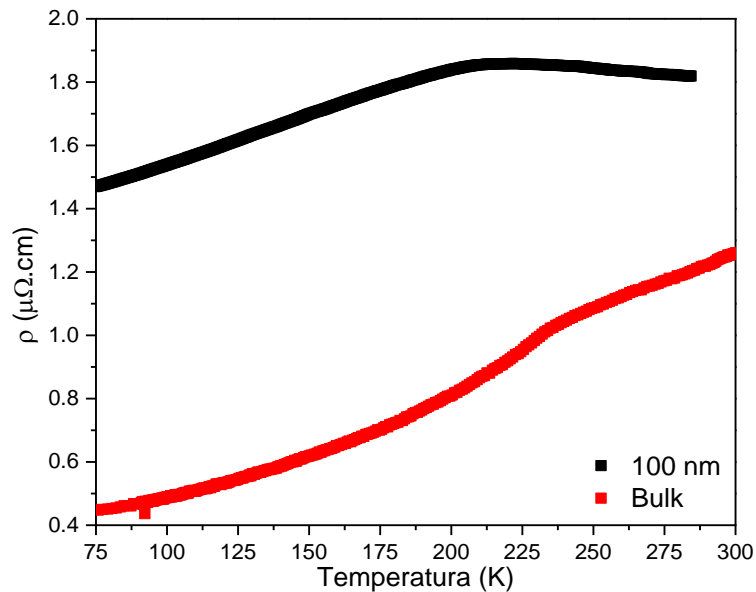
**Figura 3-5:** Magnetización en función de la temperatura de la muestra de capa delgada de LSCO de 100 nm de espesor y para el bulk. Se calcula la  $T_c$  como el mínimo de la derivada que se muestra en el inset.

También se aprecia que las formas de las curvas son diferentes. La muestra cerámica posee un comportamiento que fue satisfactoriamente explicado como una fase de vidrio de spin canteado que posee la forma observada debido a que, a medida que se disminuye la temperatura, el vidrio de spin se forma en racimos generando un comportamiento similar al de un estado ferromagnético más ordenado [49] [52]. La muestra de capa delgada posee una forma similar a la letra "λ" griega característica de un vidrio de spin, consistente con lo reportado por Fuchs et al. [61] e indicando que existe algún desorden que evita la presencia de los racimos observados en el bulk y generando una fase de vidrio de spin convencional.

Las mediciones de resistividad se muestran en la figura 3-6, ambas mediciones arrojaron resultados similares, la muestra cerámica presenta un comportamiento del tipo metálico que se corresponde con el diagrama de fases del material (figura 1-19), con una anomalía alrededor de la transición magnética, en 230 K para esta muestra. La capa delgada presenta un comportamiento similar al



cerámico con resistividades un poco mayores, consecuencia de la tensión que genera el sustrato [62] y con una anomalía en 217 K.

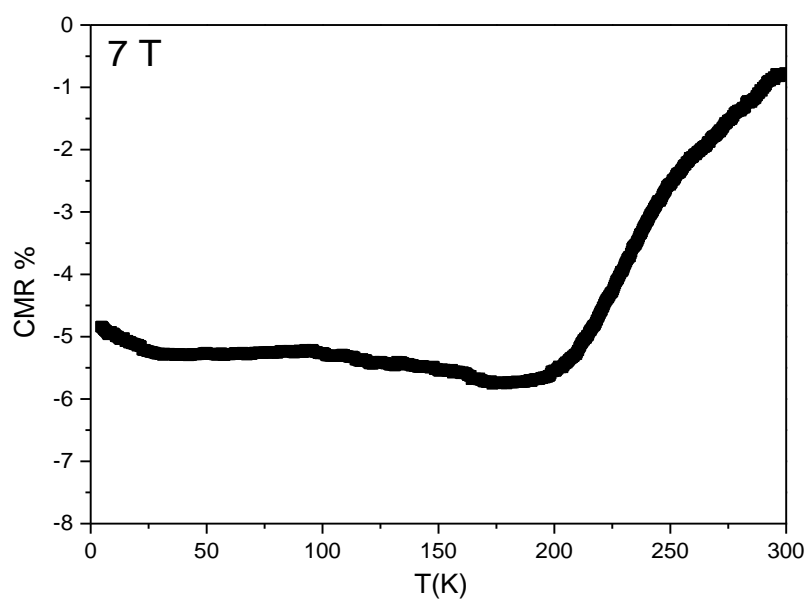


**Figura 3-6:** Resistividad en función de la temperatura para la muestra de capa delgada de LSCO de 100 nm de espesor y el bulk.

A diferencia de la muestra cerámica, a temperaturas mayores a la transición magnética, la curva de resistividad de la muestra de capa delgada cambia de pendiente pasando a un estado que posee una resistividad en función de la temperatura del tipo "semiconductor".

También se estudió el efecto de magnetorresistencia, definida como  $CMR \% = \frac{R(H) - R(0)}{R(0)}$ , en la muestra de capa delgada, resultado que se puede observar en la figura 3-7, donde se nota que en la parte paramagnética el campo magnético aplicado afecta poco la resistividad de la muestra, mientras que a temperaturas por debajo de la transición magnética, se observa una disminución de la resistividad del 5% independiente de la temperatura.

Realizadas todas las caracterizaciones es posible concluir que la muestra utilizada de capa delgada de LSCO puede ser estudiada como un monocristal de la composición deseada sin impurezas y todas las características idénticas a las reportadas en la bibliografía.

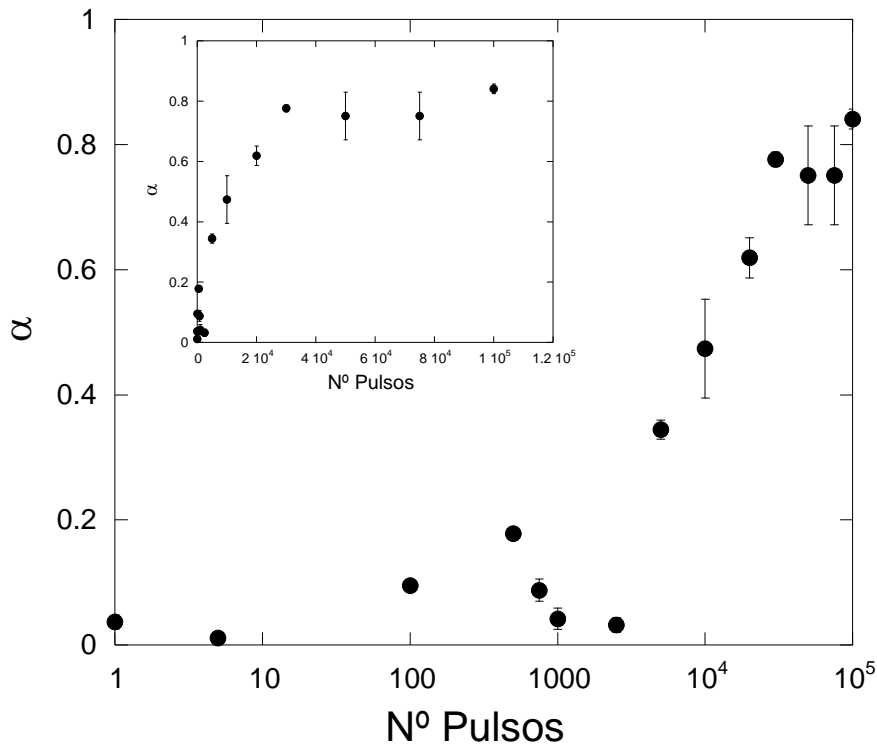


**Figura 3-7:** Magnetorresistencia de la muestra decapa delgada en función de la temperatura para un campo magnético aplicado de 7 T paralelo a la superficie.

### Características generales de la CR en muestras cerámicas

Antes de empezar con el estudio detallado de los efectos de ciertos protocolos de escritura y borrado se ha realizado un estudio del efecto de un pulsado simple en una muestra bulk de YBCO. Debido a que el resto de los estudios fueron realizados a frecuencia, ciclo de trabajo y número de pulsos fijos, es necesario entender cómo afectan esas variables a la CR. Todas las mediciones que se muestran fueron realizadas a temperatura ambiente a menos que se especifique lo contrario.

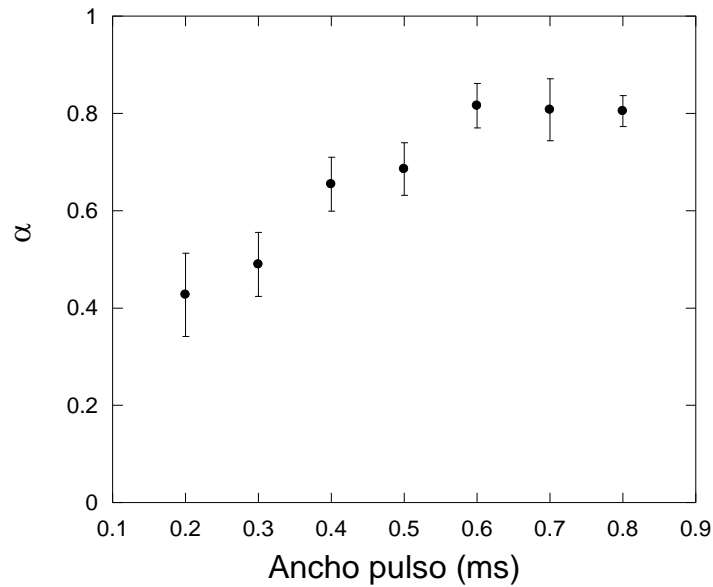
Dado que se trabajó inicialmente con un generador de funciones para realizar el tratamiento de pulsos en la interfase metal/óxido, fue necesario determinar la cantidad de pulsos a aplicar, ya que por debajo de un número de pulsos de 5V y de hasta 1 ms de duración no se observaba una CR apreciable.



**Figura 3-8:** Amplitud relativa ( $\alpha$ ) de la CR para distinto número de pulsos por tren para un voltaje fijo de 5V en escala semi-log. En el inset se muestra el mismo gráfico en escala lineal. Las barras de error corresponden a la desviación standard de distintas realizaciones.

En la figura 3-8 se muestra la amplitud relativa de la CR ( $\alpha$ ) en función del número de pulsos aplicado por serie (N) para un voltaje fijo (5V), una frecuencia de

1 kHz y un ciclo de trabajo del 80%, mientras que en la figura 3-9 se muestra el  $\alpha$  en función del ancho del pulso para el mismo voltaje y frecuencia y un número de pulsos por serie de  $20 \times 10^3$ .



**Figura 3-9:** Amplitud relativa de la CR en función del ancho del pulso aplicado para una serie de pulsos de  $20 \times 10^3$  y 5V de amplitud. Las barras de error corresponden a la desviación standard de distintas realizaciones.

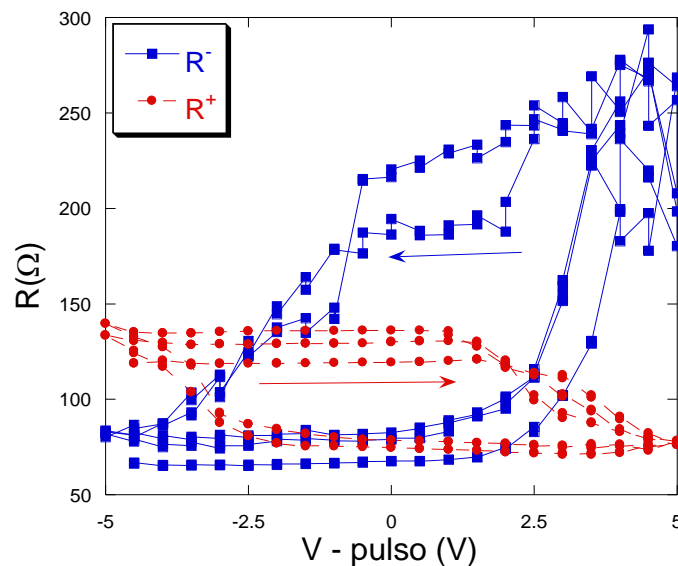
Se observa en ambas figuras que tanto el número de pulsos como el ancho del mismo tienen un efecto en la CR. En la figura 3-9 se nota que el  $\alpha$  aumenta de 0.4 a 0.8 pasando de pulsos de 0.2 ms a 0.8 ms y una saturación para un ciclo de trabajo mayor a un 50%. Combinando las dos figuras se decidió trabajar para el estudio de las relajaciones temporales y los RSHL con un ancho de pulso de 0.8ms y  $20 \times 10^3$  pulsos por serie. Se eligieron estos valores debido a que, para menores valores de número de pulsos por serie, el valor de  $\alpha$  es demasiado bajo para asegurar que se distingan los dos estados de resistencia para todo el rango de voltajes y temperaturas estudiado.

Adicionalmente no se utilizaron valores mayores de número de pulsos ya que a una frecuencia de 1kHz,  $20 \times 10^3$  pulsos representan un tratamiento de unos 20 segundos de duración a partir del cual, ya se observan evidencias de calentamiento (a través del termómetro).

## RSHL

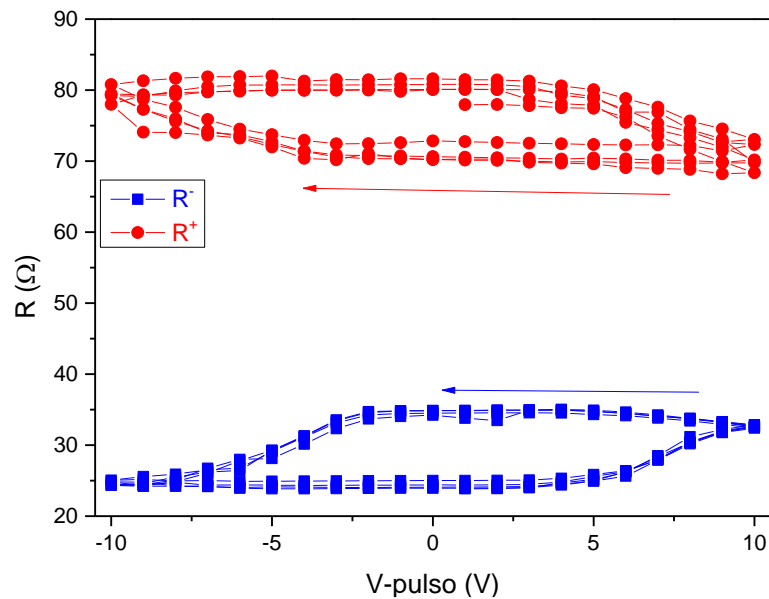
Los estudios de RSHL son importantes para la caracterización de la CR ya que muestran de manera inequívoca la existencia del efecto de la memoria y los rangos de resistencia y voltaje en los que se manifiesta. Estos estudios se realizaron sobre todas las muestras analizadas con el principal objetivo de mostrar la existencia de la CR y cómo se ve ésta afectada con la temperatura.

La figura 3-10 muestra un RSHL típico para una junta de Ag/LSMO. Se observa que existe una conmutación estable entre dos estados de resistencia remanente para ambas juntas que conmutan de manera complementaria, resultado que es bien reproducido y explicado por el modelo desarrollado por Rozenberg et al. [7]. En la figura se muestran tres ciclos consecutivos, en los que se observa que los valores de resistencia obtenidos en ambos estados cambian levemente entre los distintos ciclos, mientras que los  $V_{\text{set}}$  y  $V_{\text{reset}}$  se mantienen constantes. Se observa además que el estado HRS resulta menos estable (el valor de resistencia es más ruidoso) que el LRS aun dentro de un mismo ciclo. Notar además que si bien el valor del estado LRS es similar para ambas juntas ( $R^+$  y  $R^-$ ) el valor del HRS no lo es. Suponemos que esto se debe a alguna asimetría en la fabricación de los electrodos ya que se colocaron utilizando pintura de Ag aplicada a mano sin realizar ningún depósito de sputtering.



**Figura 3-10:** RSHL para la muestra cerámica de LSMO con electrodos de Ag. Si bien la conmutación es estable, se observa que al realizar varios ciclos la muestra no conmuta exactamente entre los mismos valores.

Un resultado similar se encontró al estudiar la muestra de Ag/LSCO (figura 3-12) y de Pt/YBCO (figura 3-11) cuyos electrodos fueron realizados por sputtering, aunque las máscaras utilizadas fueron fabricadas a mano, generando que los electrodos sean ligeramente distintos. De esta manera, la asimetría que se observa entre los estados de resistencia  $R^+$  y la  $R^-$  se deba probablemente a que en los procesos de fabricación utilizados exista una asimetría en los electrodos.

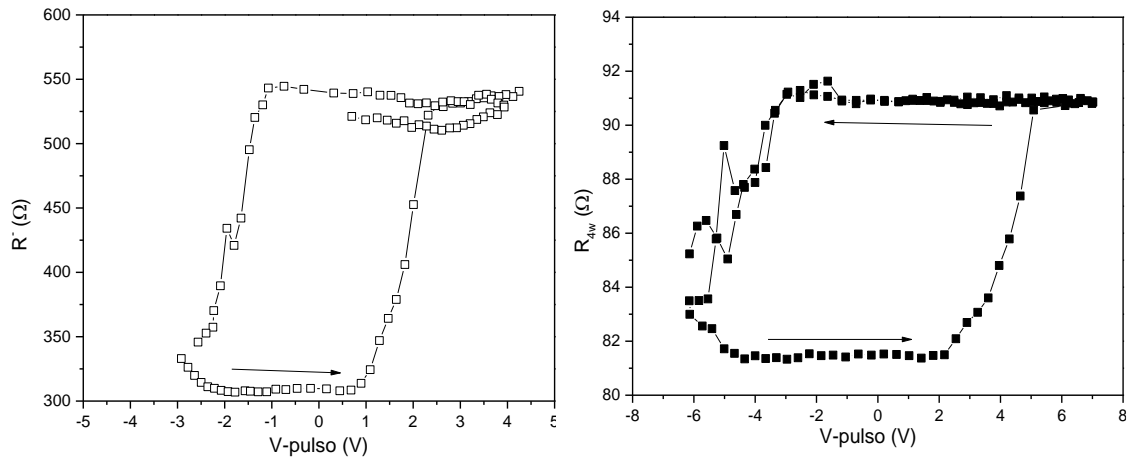


**Figura 3-11:** RSHL para la muestra cerámica de YBCO con electrodos de Pt. Si bien ambas interfases ( $R^+$  y  $R^-$ ) conmutan de manera estable, lo hacen entre distintos valores.

Otro resultado general de los RSHL en todas las muestras es que el voltaje crítico para conmutar del LRS al HRS, denominado voltaje de "reset" ( $V_{\text{reset}}$ ) normalmente es mayor, y de polaridad opuesta, que el necesario para conmutar en el sentido contrario, denominado "set" ( $V_{\text{set}}$ ), poniendo en evidencia la característica bipolar de la CR. Si consideramos que la CR está gobernada por el movimiento de vacancias de oxígeno en la interfase, entonces es de esperar que los voltajes de  $V_{\text{set}}$  y  $V_{\text{reset}}$  sean distintos según la cantidad de vacancias que haya disponible en la región cerca de la interfase al momento de la aplicación de los pulsos eléctricos. Ya que como la interfase en el estado LRS es menos resistiva que en el HRS, es necesario la aplicación de un voltaje mayor para generar el mismo cambio de resistividad.

Además, se observa claramente en las figuras de los RSHL que existen múltiples valores de resistencia para ambos estados, es por eso que para utilizar la

definición del  $\alpha = \Delta R/R^{\text{LRS}}$  se utilizan arbitrariamente los valores de resistencia a  $V_{\text{pulso}} = 0$  para cada estado de resistencia obtenido y de esta manera poder comparar los distintos  $\alpha$  de cada sistema estudiado.



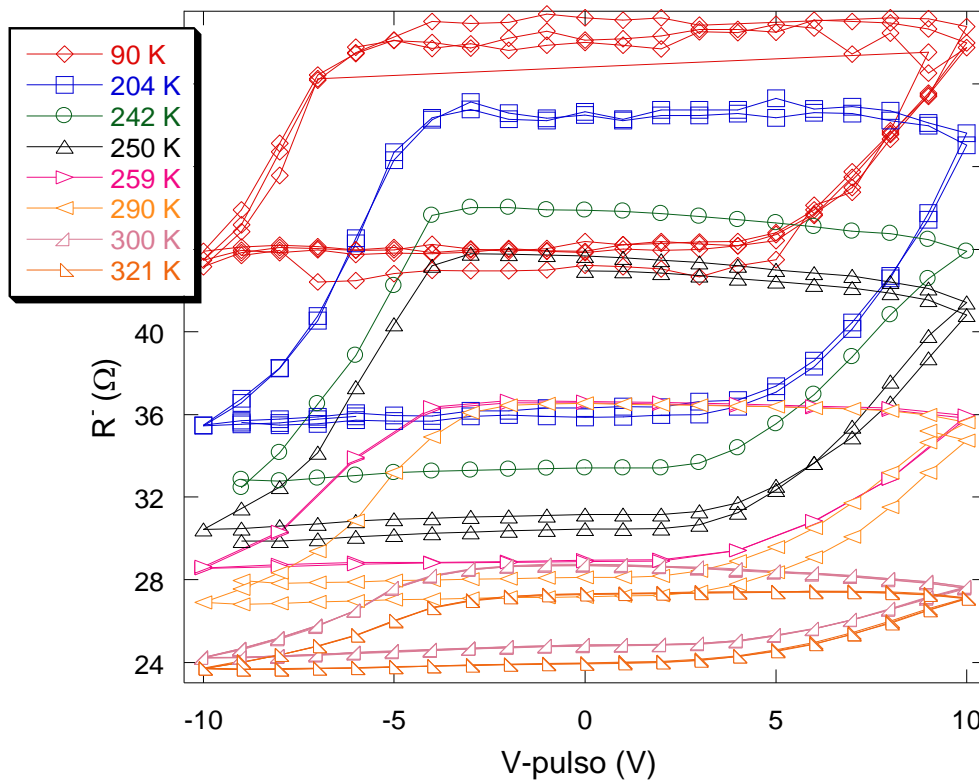
**Figura 3-12:** RSHL para la muestra de capa delgada de LSCO con electrodos de Ag. Izquierda: para el electrodo negativo, derecha: para la medición a cuatro terminales.

En la figura 3-12 se muestra el RSHL para la muestra de LSCO con electrodos de Ag a temperatura ambiente donde se muestra una clara CR con dos estados estables con transiciones bien definidas características del efecto estudiado. Se aclara que en la figura se muestra el RSHL únicamente para la juntura denominada  $R^-$ , por simplicidad debido a que la otra juntura conmuta entre 100 Ω y 130 Ω. Otra característica a resaltar de los RSHL estudiados en Ag/LSCO es la inestabilidad que se observa en la transición cuando se conmuta del estado HRS al LRS, en todos los RSHL observados en este sistema, dicha transición siempre fue muy ruidosa incluso para valores de pulso inferiores en modulo al  $V_{\text{set}}$  (como se puede observar en la figura 3-16), mientras que, en general, la transición conmutando del estado LRS al HRS es más reproducible. Este hecho probablemente esté ligado a lo observado cuando se estudia al sistema en el rango de mayores voltajes, donde se observa una transición suave yendo del estado LRS al HRS mientras que en el sentido contrario no es posible observar un voltaje de transición entre los estados (ver figura 3-48).

Los valores entre los que conmuta la muestra de Ag/LSCO son superiores a los de las otras junturas estudiadas. Creemos que esto se debe a dos características principales que distinguen la muestra de LSCO con respecto al YBCO y al LSMO. La muestra de LSCO es órdenes de magnitud más resistente que las otras, lo que genera que la densidad de campo eléctrico en el interior de la muestra sea mayor, y

adicionalmente, es un compuesto conocido por su alta movilidad de oxígenos por lo que es considerado para aplicaciones como membranas de separación de oxígenos [63]. Lo que resulta en la posibilidad de “mover” más vacancias de oxígeno con el mismo voltaje aplicado que en las otras muestras. Estas dos características mencionadas son una combinación ideal para la existencia de la CR en la muestra de LSCO bulk. Efectivamente en la medición del RSHL a cuatro terminales (figura 3-12), se observan cambios en la resistividad del material a milímetros de la interfase. Este resultado también ha sido observado en el YBCO, no así en el LSMO, aunque en el YBCO se observó un  $\alpha = 0.03$  [13] mientras que el LSCO se observó un  $\alpha = 0.12$ , valor comparable al obtenido en algunas de las interfases estudiadas.

Al estudiar la dependencia de los RSHL con la temperatura se observaron grandes diferencias entre la muestra de YBCO y las otras dos. En la figura 3-13 se observan los RSHL a diferentes temperaturas para la muestra de YBCO con electrodos de Pt.

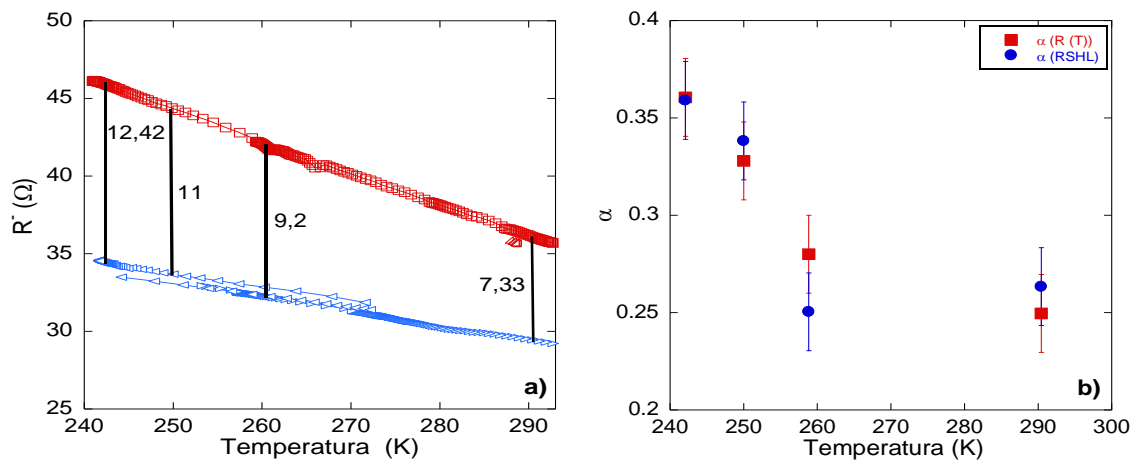


**Figura 3-13:** RSHL a diferentes temperaturas correspondientes a la resistencia remanente  $R'$  para la muestra de YBCO con electrodos de Pt.



Si bien se nota en esta figura que la forma de los ciclos es igual para todas las temperaturas estudiadas, a medida que se disminuye la temperatura, se observa un aumento del  $\alpha$  así como un aumento en la resistencia de cada estado. Resultado que es compatible con el comportamiento de la resistencia remanente (conmutada a temperatura ambiente) en función de la temperatura, donde se observa un comportamiento del tipo semiconductor para cada estado obtenido (ver figura 3-14a). Resultado que se discute en detalle en la sección "mecanismos de conducción".

Una posible explicación es que la aplicación de pulsos genera una difusión de vacancias de oxígeno en forma de filamentos y, al realizar los ciclos a distintas temperaturas lo que se hace es generar siempre los mismos filamentos y lo que se observa es la diferencia de resistencia en función de la temperatura de estos caminos conductores. Para comprobar esta hipótesis se comparan los  $\alpha$  obtenidos en los RSHL con los calculados a partir de la diferencia de resistencia para una temperatura dada en las mediciones de resistencia en función de la temperatura (figura 3-14b), observándose una buena concordancia entre ambos resultados.

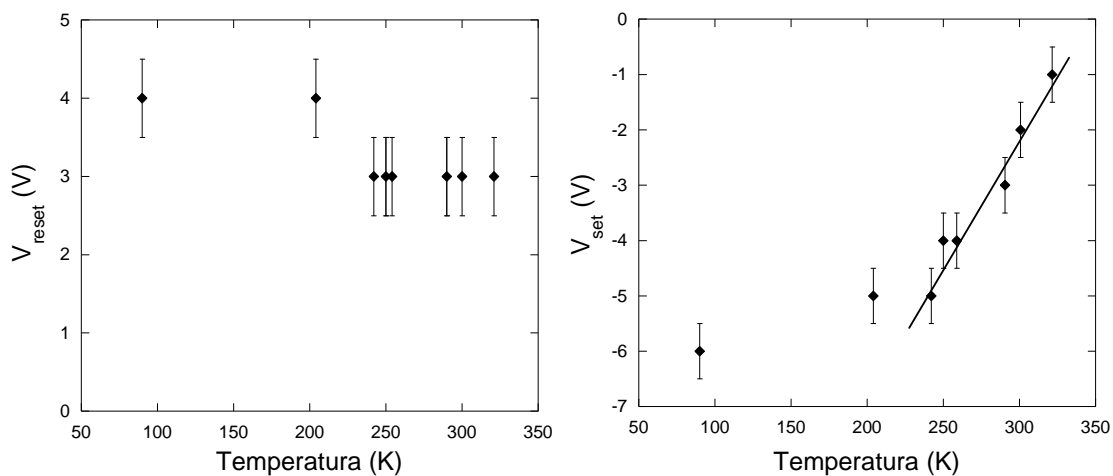


**Figura 3-14:** a) Relación de la  $R'$  con la temperatura para los estados LRS y HRS de la junta Pt/YBCO; se muestra el  $\Delta R$  de las temperaturas donde se realizaron RSHL. b) Comparación entre los  $\alpha$  de los RSHL y los del gráfico a). Las barras de error corresponden a la desviación standard de distintas realizaciones.

Al estudiar cómo los voltajes críticos de  $V_{set}$  y  $V_{reset}$  se comportan en función de la temperatura se observa en la figura 3-15 como el  $V_{reset}$  se mantiene constante, mientras que el  $V_{set}$  tiene una fuerte tendencia a variar con la temperatura, especialmente para valores de temperaturas mayores a 240 K, donde se encontró una relación lineal con una pendiente de  $(0.05 \pm 0.01)$  V/K. Este resultado concuerda

perfectamente con los encontrados en Au/YBCO [12] y en Ag/YBCO [64]. En dichos trabajos también se comprobó que el  $\alpha$  de los RSHL disminuye al aumentar la temperatura y que además, se observa que el  $V_{\text{set}}$  mantiene una relación lineal con la temperatura (para  $T > 240\text{K}$ ) con una pendiente similar a la encontrada en la presente Tesis. Adicionalmente, Tomasek et al. [64], explicaron esta relación encontrada utilizando un modelo similar al presentado por Rozenberg et al [7], incluyendo una dependencia explícita con la temperatura.

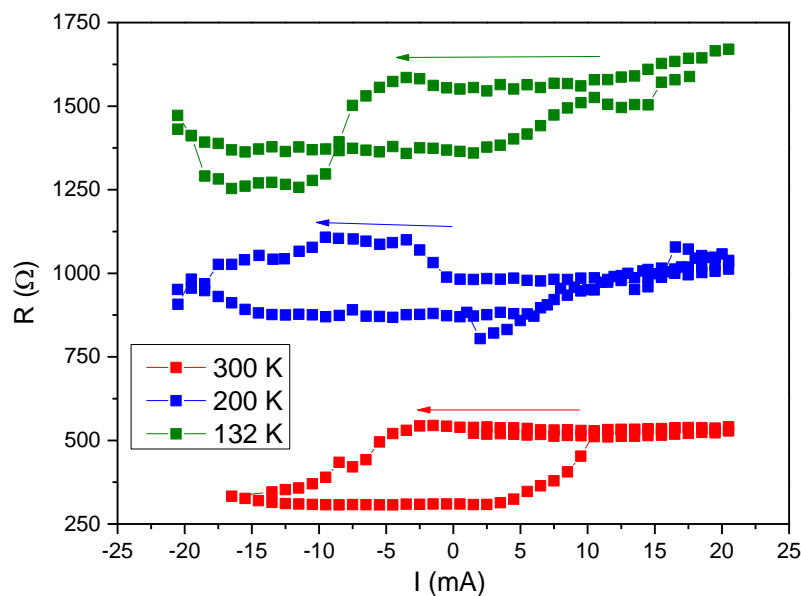
Notar además que la tendencia del  $V_{\text{set}}$  a disminuir en módulo con la temperatura implica que existe alguna temperatura en la cual valdrá cero, lo que implica que el dispositivo se volverá inestable y no funcionará como memoria. De los resultados obtenidos se estima que el valor de temperatura al cual la CR es demasiado pequeña para ser detectada ( $\alpha = 0.01$ ) está entre 420 K y 450 K, que, como se verá más adelante, concuerda perfectamente con la temperatura límite de la CR obtenida de las relajaciones temporales utilizando el modelo de difusión de oxígenos en un mar de trampas quietas en 2D [65], detallado en la sección “relajaciones temporales”.



**Figura 3-15:** Izquierda (derecha)  $V_{\text{reset}}$  ( $V_{\text{set}}$ ) en función de la temperatura para una juntura de Pt/YBCO. Las barras de error fueron consideradas según el paso de voltaje utilizado en los RSHL.

Se presentan en la figura 3-16 los RSHL para distintas temperaturas en una muestra de Ag/LSCO. Debido a que la muestra es de capa delgada, el experimento se realizó utilizando pulsos de corriente en lugar de voltaje, para poder controlar la corriente en todo momento y así evitar que se “queme” la muestra por efecto Joule haciéndole pasar demasiada corriente, corroborándose previamente que el resultado es idéntico a aplicar pulsos de voltaje. Al estudiar la dependencia del voltaje crítico

con la temperatura se encuentra que no se observa una clara dependencia lineal como en el caso del YBCO, aunque sí conserva la tendencia general de que al aumentar la temperatura es necesario un menor voltaje, en módulo, para alcanzar la conmutación. Aunque a medida que se baja la temperatura se empiezan a notar anomalías en la zona de transición desde el estado HRS al LRS, en la medición a 200 K se observa que la muestra parecería pasar de un estado HRS a otro aun mayor apenas se aplicaron los pulsos de polaridad negativa. La medición a 130 K muestra un comportamiento similar a la de 200 K aunque menos marcado, adicionalmente, en 130 K se nota que cuando la muestra conmuta al estado LRS se alcanza un valor de resistencia menor al de LRS original aunque luego aumenta levemente al seguir aumentando el módulo de los pulsos aplicados hasta alcanzar el valor inicial de resistencia. Se desconoce la causa de esta anomalía, aunque se ha observado resultados similares en mediciones preliminares en una interfase de Au/YBCO en capa delgada<sup>1</sup>.



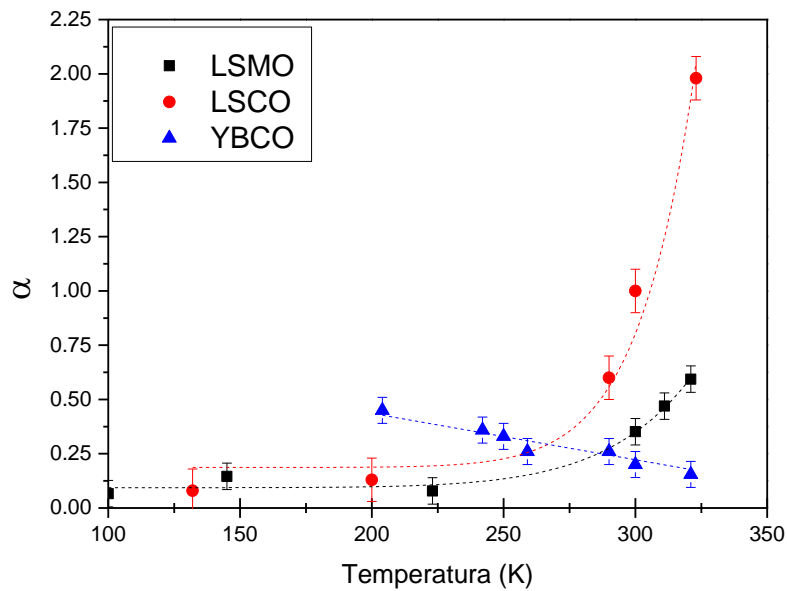
**Figura 3-16:** RSHL a diferentes temperaturas correspondientes a la resistencia remanente  $R^-$  para la muestra de LSCO con electrodos de Ag.

Se aprecia cómo la amplitud relativa ( $\alpha$ ) de la CR en el sistema Ag/LSCO aumenta al aumentar la temperatura, un comportamiento opuesto al que presenta la muestra de YBCO. La muestra de LSMO, que ha sido medida de igual manera que

<sup>1</sup> Leandro Lanosa, comunicación interna, Laboratorio de Bajas Temperaturas, DF, UBA, no publicado.

la de YBCO, presenta un comportamiento similar a la de LSCO, como se observa en la figura 3-17 donde se grafica la amplitud relativa ( $\alpha$ ) de la CR para los tres sistemas estudiados. En ella se muestra como el  $\alpha$  para el YBCO disminuye linealmente al aumentar la temperatura mientras que para las muestras de LSCO y de LSMO aumenta de manera no lineal al aumentar la temperatura. Si bien las muestras de LSCO y LSMO se comportan de manera similar, se observa que la muestra de LSCO es la que posee una mayor amplitud de la CR. Esto puede deberse, como fue mencionado anteriormente, a que el LSCO es mucho más resistente que el LSMO.

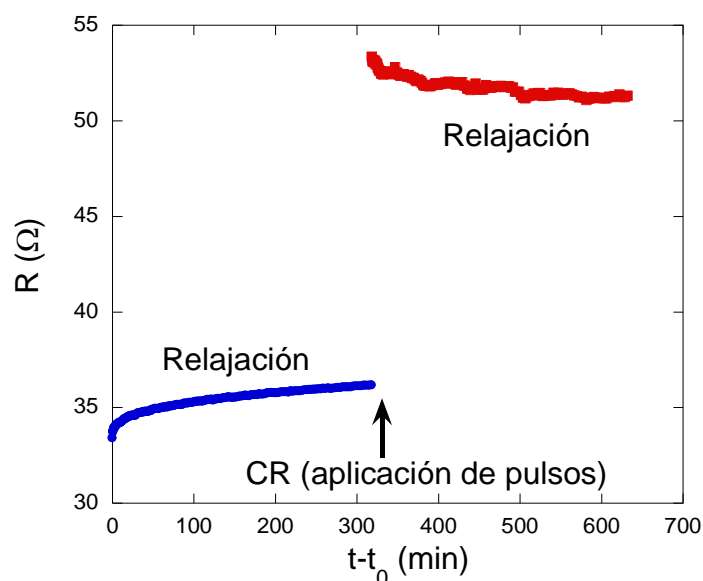
El motivo de esta diferencia cualitativa en los comportamientos de las muestras estudiadas se debe a las diferencias que presentan en sus mecanismos de conducción y será discutido en detalle en la sección "mecanismos de conducción".



**Figura 3-17:** amplitud relativa ( $\alpha$ ) de la CR en función de la temperatura para todas las muestras estudiadas. Las líneas son guías para la vista. Las barras de error corresponden a la desviación standard de distintas realizaciones de RSHL para cada temperatura estudiada.

## Relajaciones temporales

Luego de la aplicación de los pulsos eléctricos que producen la CR se ha observado una clara evolución de la resistencia remanente en función del tiempo. Dicha evolución es, en la mayoría de los casos, hacia su estado de resistencia anterior como se muestra para la interfase de Pt/YBCO en la figura 3-18, observándose un comportamiento similar para la Ag/LSMO.

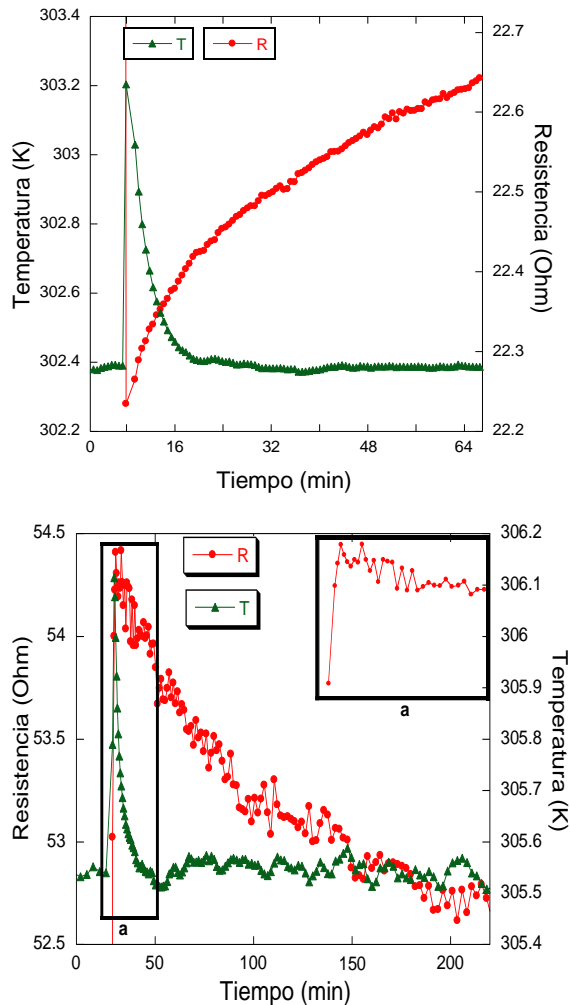


**Figura 3-18:** Relajación temporal de la resistencia remanente de ambos estados de una interfase Pt/YBCO luego de la aplicación de pulsos que produjeron una CR. En azul se muestra la relajación desde un estado LRS hacia el HRS mientras que en rojo la relajación es en sentido opuesto.

Efectos de auto-calentamiento pueden ser descartados debido a que la relajación ocurre en sentidos opuestos en ambos estados de resistencia y debido al hecho que tanto el LRS como el HRS poseen una relación de resistencia con la temperatura del tipo semiconductor, como se ha mencionado previamente.

Adicionalmente se han observado efectos de calentamiento para algunas de las altas potencias aplicadas, donde se notó que para ambos estados de la CR se producía casi un grado de aumento de temperatura y un transitorio con un tiempo característico mucho menor al observado en la relajación temporal de la resistencia (ver figura 3-19). Esto nos llevó a descartar el calentamiento como causa de este efecto. En la figura 3-19 se puede notar que para la relajación del estado HRS, mientras la temperatura va disminuyendo tras el calentamiento producido por la

aplicación de los pulsos, se observa como la resistencia de la interfase aumenta levemente, como es de esperarse en un sistema del tipo semiconductor que se está enfriando. Luego de que el sistema llega al equilibrio térmico, se puede notar que la resistencia empieza a relajarse en sentido opuesto hacia el estado anterior, mostrando definitivamente que la relajación observada no es efecto del calentamiento de la muestra con los pulsos.



**Figura 3-19:** Relajación de la resistencia en el estado LRS (izquierda) y HRS (derecha) en función del tiempo. En el cuadro interior de la figura de la derecha se observa el detalle de la evolución de la resistencia con el tiempo, donde se aprecia cómo aumenta cuando la temperatura disminuye.

De esta manera consideramos que la relajación se debe a la presencia de estados meta-estables que, al igual que en los casos reportados en PCMO [8], puede ser interpretado como evidencia de la difusión de oxígenos debido a su distribución no uniforme producida por los pulsos de campo eléctrico aplicados en la interfase.

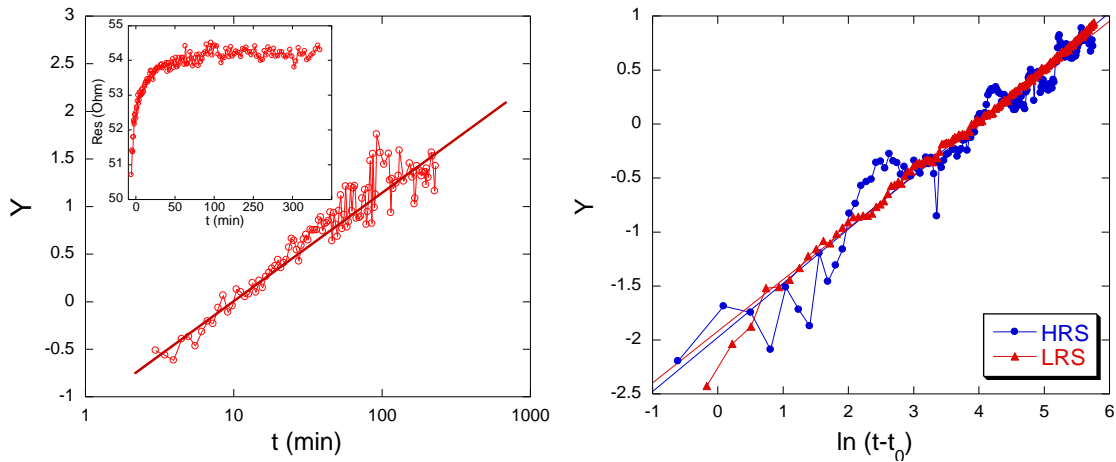
La dependencia temporal de la resistencia de cada interfase luego de la aplicación de pulsos puede ser descripta por la siguiente ecuación:

$$\frac{R(t)-R(t_0)}{\Delta R} = X = 1 - e^{-\left(\frac{t-t_0}{\tau}\right)^n} \quad (5)$$

donde  $R(t)$  y  $R(t_0)$  corresponden al valor de resistencia para tiempo  $t$  y  $t_0$  respectivamente,  $\Delta R$  es el cambio total de resistencia a  $t \rightarrow \infty$ ,  $X$  es la variación relativa de la resistencia,  $\tau$  el tiempo característico y  $n$  el exponente. Esta ecuación es similar a la establecida por Avrami [66] para describir la cinética de una transición de fase a una temperatura fija, donde  $X$  representa la fracción de volumen que es transformada de una fase a la otra después de un tiempo  $t-t_0$ , y el exponente  $n$  está asociado con la dimensionalidad del proceso de crecimiento. La ecuación 5 puede ser reescrita de la siguiente manera:

$$Y = \ln[-\ln(1 - X)] = n \ln(t - t_0) - n \ln(\tau) \quad (6)$$

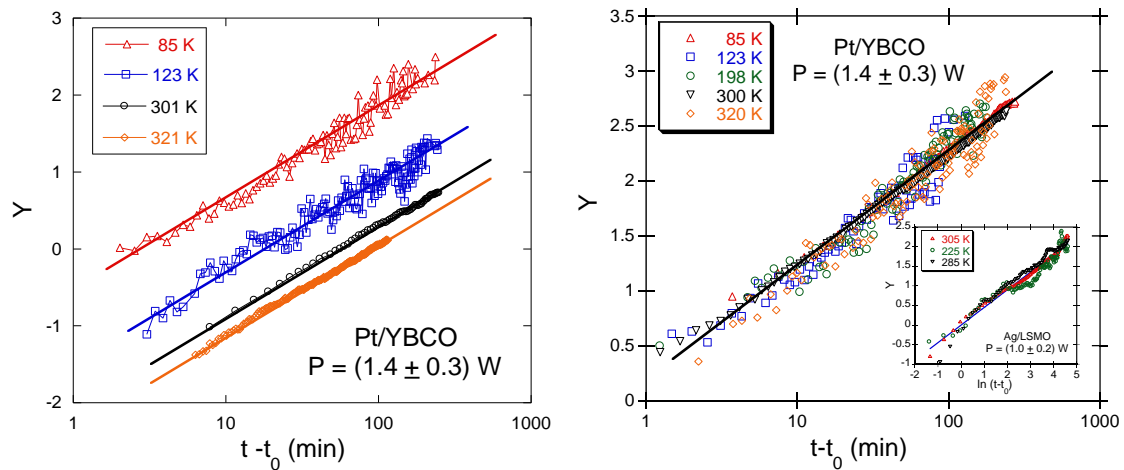
de esta manera puede ser utilizada una regresión lineal a cada relajación medida y así poder determinar los parámetros  $n$  y  $\tau$  para cada caso. Como se observa en la figura 3-20 los datos son bien representados por la ecuación 6 en un amplio rango de tiempos y para ambos estados de la CR.



**Figura 3-20:** Izquierda: Linealización según la ecuación 6 de la evolución temporal de la variación resistencia de una junta de Pt/YBCO a una temperatura fija (123 K) luego de haber producido la CR. En

el inset se muestra la evolución de la resistencia en función del tiempo para el mismo set de datos. Derecha: se muestra como la ecuación 6 describe adecuadamente el comportamiento de la relajación de ambos estados de resistencia obtenidos.

En la figura 3-21 se muestra el buen ajuste de la ecuación 6 para todas las temperaturas estudiadas. Se observa una pequeña desviación en los puntos iniciales que puede deberse al enfriamiento de la muestra luego de la aplicación de los pulsos, ya que efectivamente el termómetro registra cómo la temperatura cambia y se estabiliza luego de unos pocos minutos para las mediciones de mayor potencia (ver figura 3-19). Después de cierto tiempo el efecto de la temperatura es despreciable y lo que se observa en el cambio de la resistencia es un proceso de relajación intrínseco del estado remanente posterior a una CR, que ha sido registrada por varias horas.



**Figura 3-21:** Izquierda: Regresiones lineales según la ecuación 6 para las relajaciones temporales a distintas temperaturas y a potencia fija correspondientes a la interfase Pt/YBCO. Derecha: Todas las curvas fueron desplazadas sumando una constante para mostrar que la pendiente (el exponente  $n$ ) es independiente de la temperatura, en el inset se muestran las mediciones para la interfase de Ag/LSMO.

Más de 20 curvas a diferentes temperaturas ( $77 \text{ K} \leq T \leq 320 \text{ K}$ ) y potencias aplicadas ( $0.4 \text{ W} \leq P \leq 2 \text{ W}$ ) fueron ajustadas con la ecuación 6 arrojando un único valor de  $n = 0.5 \pm 0.05$ , independientemente del estado de resistencia inicial (LRS o HRS), como se muestra en la figura 3-21.

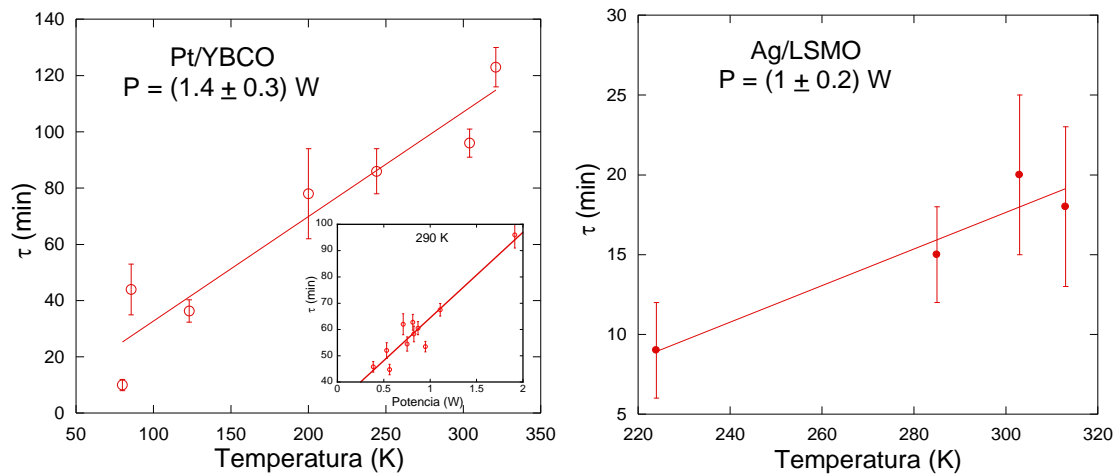
Por otro lado, al estudiar la dependencia del tiempo característico  $\tau$  en función de la temperatura y potencia aplicada, se observa que  $\tau$  aumenta linealmente con ambas variables como se muestra en la figura 3-22. El hecho que el tiempo característico aumente con la temperatura (y la potencia aplicada) es inesperado y



descarta la posibilidad de un proceso de difusión estándar térmicamente asistido (del tipo Arrhenius).

Para poder explicar esta relación entre el tiempo característico y la temperatura / potencia es necesario agregar un elemento adicional. Una posibilidad es considerar que lo que se observa no está únicamente relacionado con la física de difusión de iones sino que nos encontramos frente a una difusión de partículas en un mar de trampas. Esto es de esperarse si consideramos que la difusión de oxígenos no produce cambios en la conductividad del material si dichos oxígenos no están ligados a la estructura cristalina del mismo, es decir, que es necesario que los oxígenos (o sus vacancias) sean atrapados (o liberados) en la red cristalina para poder generar un cambio en la conductividad.

En este sentido la relajación que se observa puede estar relacionada con la física de una partícula que difunde (un oxígeno intersticial) en un mar de trampas (las vacancias), o su contraparte una vacancia de oxígeno que se mueve entre las trampas (los oxígenos de la red).



**Figura 3-22:** Dependencia del tiempo característico  $\tau$  con la temperatura para una juntura de Pt/YBCO (izquierda) y Ag/LSMO (derecha). La potencia de los pulsos fue mantenida constante a  $1.4 \pm 0.3 \text{ W}$  y  $1.0 \pm 0.2 \text{ W}$  para el YBCO y el LSMO respectivamente. El inset de la izquierda muestra la dependencia del  $\tau$  con la potencia aplicada a una temperatura fija de 290 K. Las barras de error fueron estimadas de manera estadística sobre un conjunto de mediciones en las mismas condiciones experimentales.

De esta manera cuando los pulsos de voltaje negativo son aplicados en la interfase, se genera un exceso de vacancias de oxígeno. A medida que estas vacancias “atrapan” oxígenos una relajación hacia menores valores de resistencia es observada. En cambio, si los pulsos aplicados son de voltaje positivo, el óxido tiende

a estar más oxigenado y la resistencia relaja hacia mayores valores a medida que los oxígenos dejan la red, situación que correspondería a una vacancia siendo “atrapada” por los oxígenos de la red.

Si consideramos el modelo propuesto por Rozenberg y colaboradores [7] mencionado previamente, la evolución temporal de la resistividad ( $\rho$ ) está asociada con la dependencia temporal de la ocupación de sitios de la red por las vacancias de oxígeno ( $\delta$ ) cerca de las interfases (ecuación 2). De esta manera los pulsos eléctricos producen una concentración de iones de oxígeno en la red (o vacancias dependiendo la polaridad de los pulsos) fuera del equilibrio desde el punto de vista termodinámico, generando una difusión de los mismos y produciendo una variación local de  $\delta$ .

La relajación temporal de la resistencia dependerá de la probabilidad del ion (o vacancia) de quedar atrapado en la red. Entonces si  $P$  es la probabilidad de supervivencia y  $\delta_0$  y  $\delta_\infty$  la ocupación inicial y final de las vacancias luego del pulso eléctrico aplicado, se puede mostrar que:  $[\rho(t) - \rho(0)]/[\rho(\infty) - \rho(0)] \sim 1 - P(t)$ .

Muchos estudios de la cinética de partículas en un mar de trampas muestran que la probabilidad de supervivencia  $P(t)$  de una partícula moviéndose en la condición de trampas inmóviles sigue una ley exponencial estirada [67], [68], [69], [70] como la que se ejemplifica en la siguiente ecuación:

$$P(t) \sim \exp \left[ -C \Delta^{\frac{2}{d+2}} (Dt)^{\frac{d}{d+2}} \right] \quad (7)$$

donde  $C$  es una constante dependiente de la dimensión,  $\Delta$  la densidad de trampas,  $D$  el coeficiente de difusión y  $d$  la dimensionalidad del medio en que la difusión ocurre.

Al comparar las ecuaciones 5 y 7 utilizando la relación entre la resistividad y las vacancias de oxígeno, se observa que las ecuaciones son prácticamente idénticas. De esta manera creemos que la física de una difusión con trampas provee una excelente descripción del fenómeno estudiado, explicando la evolución temporal de la resistencia. Adicionalmente es posible reescribir las ecuaciones para obtener los coeficientes  $n$  y  $\tau$ :

$$n = \frac{d}{d+2}; \tau = \frac{1}{D \Delta^{\frac{2}{d+2}} C^{\frac{d}{d+2}}} \quad (8)$$

En nuestros sistemas se encontró un  $n = 0.5$  para todas las temperaturas y potencias estudiadas, lo que indica que los oxígenos (o las vacancias) están difundiendo en un medio bidimensional. Considerando que tanto el YBCO como el LSMO son muestras cerámicas policristalinas, podemos inferir que la difusión observada está localizada en su mayoría en los bordes de grano del óxido.

Otro resultado que sostiene esta hipótesis es el hecho de que, a las temperaturas observadas, la difusión de oxígenos es predominantemente en los bordes de grano [71]. Adicionalmente, en estudios previos en el YBCO, se encontró que los pulsos eléctricos afectan principalmente el ancho de la transición superconductora y no tanto su valor de transición [13], lo cual es una clara indicación que los pulsos eléctricos afectan el acoplamiento en los granos del material, modificando la concentración de vacancias de oxígeno principalmente en esa zona.

Si bien la difusión de oxígenos a lo largo de los bordes de grano del óxido representa bien lo observado en la relajación temporal de la resistencia luego de la aplicación de los pulsos, no explica satisfactoriamente la relación entre el tiempo característico y la temperatura, contraria como definimos a un proceso de difusión térmicamente asistido. Para explicar el aumento del tiempo característico de la relajación con la temperatura, es necesario agregar un ingrediente más basado en la ecuación 8 y lo observado en las mediciones: suponer que la densidad de trampas efectiva depende de la temperatura  $[\Delta(T)]$ . Representando la densidad de trampas como se escribe a continuación, es posible reproducir los datos obtenidos:

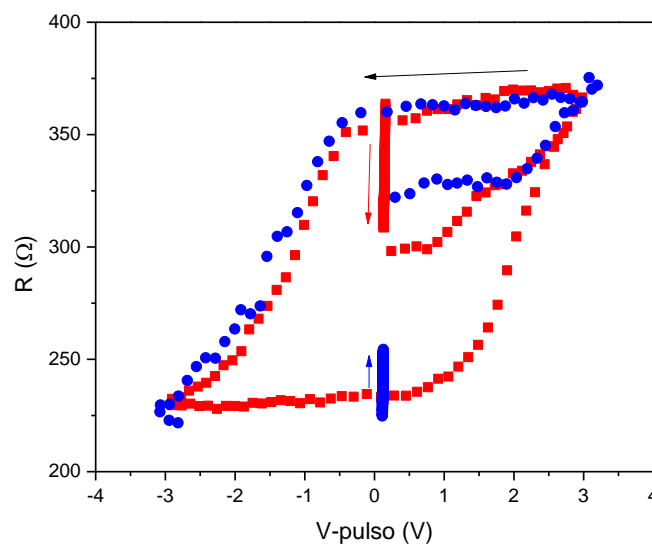
$$\Delta(T) = \frac{1}{D \tau C^2} \simeq \frac{e^{\frac{E_a}{k_B T}}}{A T} \quad (9)$$

donde  $E_a$  es la energía de activación del proceso de difusión de oxígenos,  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $A$  una constante que está relacionada con  $C$  y  $D$  definidas previamente. Esta expresión indica que la densidad efectiva de trampas es reducida cuando la temperatura se incrementa. Si tomamos  $E_a \simeq 0.4 \text{ eV}$  (un valor típico para YBCO policristalino [72]) entonces  $\Delta$  alcanza un valor 2 órdenes de magnitud menor para temperaturas mayores a 450 K. Este resultado concuerda perfectamente con la cancelación de los RSHL en YBCO en este mismo rango de temperaturas [12].

La dependencia con la temperatura de la densidad efectiva de trampas puede ser entendida considerando una distribución de energías de activación que surge de diferentes procesos de migración de oxígenos. En el caso del YBCO, estos procesos fueron identificados como relajaciones de defectos puntuales de pares de vacancias de oxígeno entre diferentes sitios cristalográficos [73]. La dispersión estimada en  $E_a$  ( $\pm 0.04$  eV) es compatible con el rango de temperatura explorado en nuestro experimento. A medida que la temperatura aumenta, las trampas con menor energía  $E_a$  son menos efectivas y favorecen el proceso de difusión con respecto a las que tienen una mayor  $E_a$  generando que el número efectivo de trampas disminuya al aumentar la temperatura.

El aumento del tiempo característico de la relajación con la potencia aplicada también es consistente con el escenario descrito. A mayor potencia de los pulsos, mayor será el calentamiento local en la muestra y favorecerá, al ser un efecto térmicamente asistido, una mayor densidad efectiva de trampas ya que efectivamente se está cambiando la temperatura.

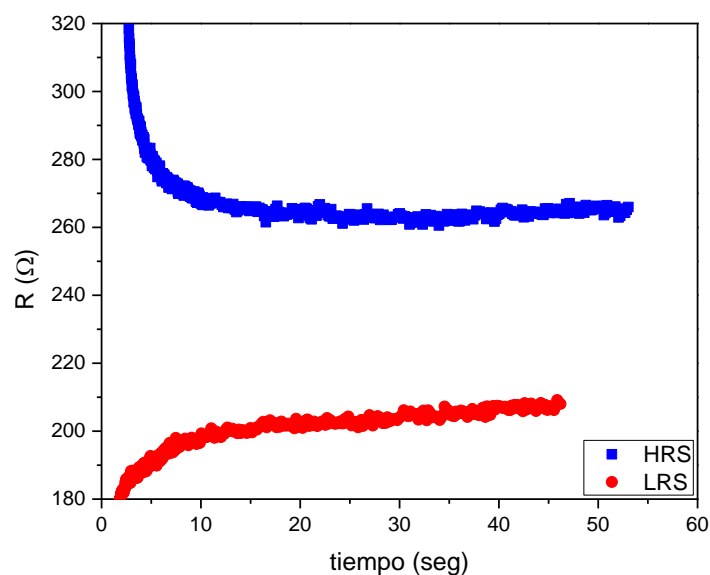
En la muestra de LSCO se han corroborado, parcialmente los resultados obtenidos para las relajaciones temporales en las muestras de YBCO y LSMO ya que los estudios en temperatura no fueron concluyentes. Para estudiar la relajación en esta muestra se realizó un RSHL y luego de la aplicación de los pulsos de voltaje máximo se aplicaron sucesivos pulsos de  $V_{bias}$ . El resultado se muestra en la figura 3-23 donde se observa que luego de 45 minutos el estado de resistencia obtenido ha relajado hacia el estado anterior de manera considerable.



**Figura 3-23:** RSHL para el estudio de la relajación temporal en la juntura Ag/LSCO, al llegar al valor  $\pm V_{m\acute{a}x}$  se detuvo el RSHL y se midió la resistencia en función del tiempo con un  $V_{bias}$ . Con la flecha negra

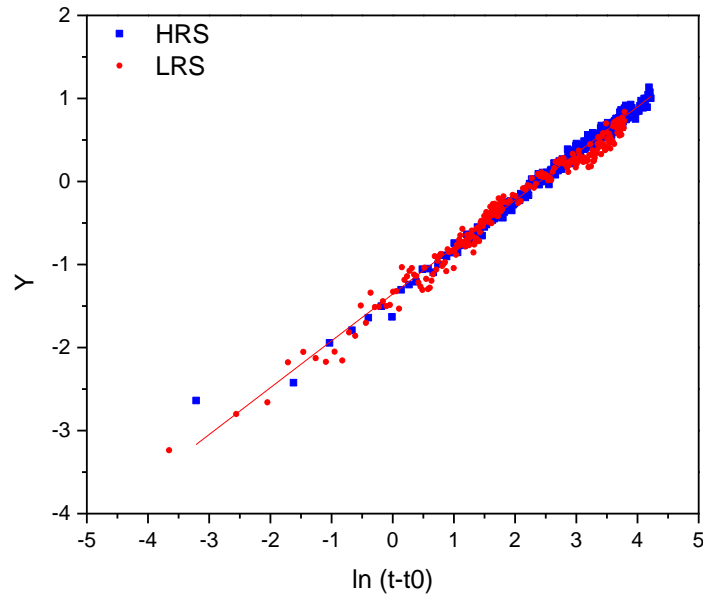
se marca el sentido de circulación del RSHL mientras que con las de colores el sentido de circulación de las relajaciones.

Ambos estados presentan una relajación similares a las observadas en las muestras de YBCO y LSMO, aunque con tiempos característicos mucho menores, como se muestra en la figura 3-24. Las relajaciones fueron satisfactoriamente linealizadas según la ecuación 6 con una pendiente de  $0.54 \pm 0.03$  para ambos estados de resistencia obtenidos. Esto indica que posiblemente nos encontremos ante el mismo mecanismo de relajación que para los otros dos compuestos que estudiamos.



**Figura 3-24:** Evolución en función del tiempo de la resistencia obtenida luego la aplicación de pulsos eléctricos para ambos estados de la CR.

Los tiempos característicos son propios del sistema a estudiar y teniendo en cuenta las propiedades del LSCO y su alta movilidad de oxígeno es razonable pensar que se tardará menos en llegar al equilibrio en este sistema que en los otros estudiados.



**Figura 3-25:** Linealización según la ecuación 6 de la relajación temporal de la resistencia obtenida para ambos estados de la CR, ambos estados poseen la misma pendiente con un valor de  $0.54 \pm 0.03$ .

Estudiar la relajación para otras temperaturas resultó extremadamente complicado por varios factores. En primer lugar, al disminuir la temperatura, la resistencia de los contactos aumentó de manera predecible por lo que resultó muy difícil lograr un CR con un  $\alpha \geq 0.1$ . Esto es así ya que como se ha mencionado previamente, el  $\alpha$  del LSCO disminuye al disminuir temperatura, y de esta manera la diferencia entre los estados HRS y LRS no fue lo suficiente para poder estudiar la relajación en detalle.

Adicionalmente, tanto para la interfase de (Au,Pt)/YBCO como para la de Ag/LSMO los tiempos característicos disminuyen al disminuir la temperatura, de manera que, considerando que el LSCO sigue la misma tendencia que las otras muestras es probable que a las bajas temperaturas estudiadas el proceso sea demasiado rápido para poder lograr un buen registro con el arreglo experimental utilizado, considerando que, si los tiempos son comparables con los tiempos de estabilización de la temperatura, resulta muy complejo poder discriminar entre ambas contribuciones.

A mayores temperaturas también resultó muy difícil medir la relajación temporal ya que si bien la amplitud de la CR aumenta, los estados de resistencia fueron muy ruidosos e inestables donde, en las zonas cerca de la transición “set”, el sistema parece comportarse de manera inestable hasta el punto que, para una

temperatura de 325 K, el valor de voltaje máximo (mínimo) aplicado no produjo en el valor máximo (mínimo) de resistencia.

## **Repetitividad**

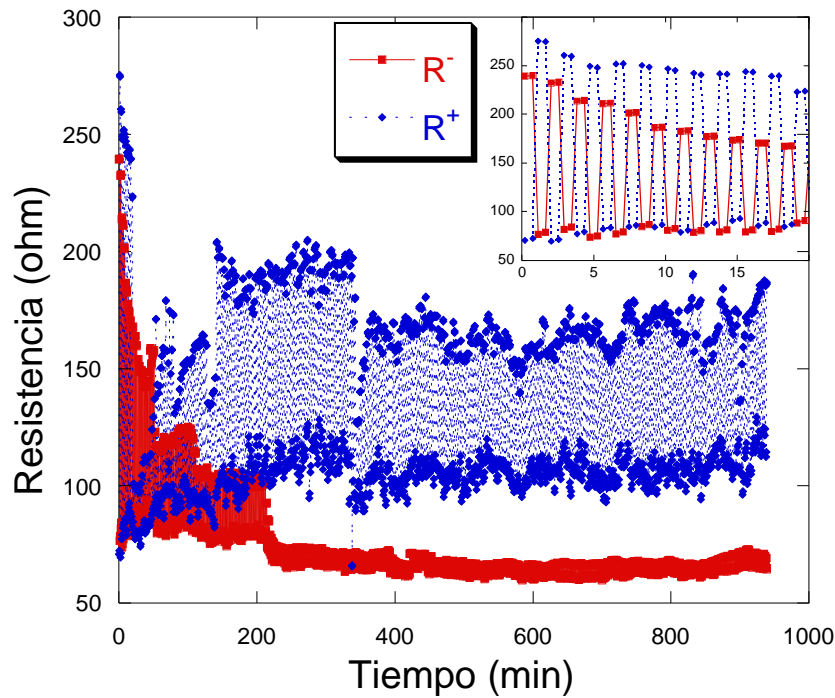
En las muestras cerámicas (tanto en LSMO como en YBCO) se realizó un estudio con el objetivo de mejorar la vida útil de los posibles dispositivos de memoria.

En primer lugar se trabajó con la muestra de LSMO con electrodos de Ag, donde se preparó la muestra con el objetivo de que ambas junturas (la  $R^+$  y la  $R^-$ ) conmuten entre los mismos estados. Esto se muestra en la figura 3-26 donde se logró que la resistencia de las junturas de la muestra fuera aproximadamente del mismo valor inicial ( $75 \Omega$ ). Luego, con las junturas "simétricas", se procedió a pulsar enviando un tren de pulsos de  $\pm 5V$  de un ancho de  $500 \mu s$  con una frecuencia de  $1 \text{ kHz}$  (un valor bastante mayor que los voltajes críticos observados en esta muestra, como se ve en la figura 3-10) y se logró una conmutación estable para ambos contactos con un  $\alpha$  de alrededor de 2 (ver figura 3-26). Al mantener constante los valores de voltaje utilizados, se observa un rápido proceso de fatiga de uno de los contactos ( $R^-$ ) cuya resistencia disminuye considerablemente para ambos estados mientras que el  $R^+$ , aunque un poco inestable, mantiene sus valores de HRS y LRS durante los 1000 ciclos que se muestran en la figura 3-26. Notar además que la conmutación no es exitosa el 100% de las veces.

La respuesta de la muestra es compleja y se ejemplifica con las inestabilidades que se observan en los primeros 1000 ciclos, donde al finalizar el estudio las dos interfases conmutan establemente aunque con valores muy distintos entre si: la  $R^+$  conmuta entre  $100 \Omega$  y  $180 \Omega$ , mientras que la  $R^-$  lo hace entre  $67 \Omega$  y  $72 \Omega$ .

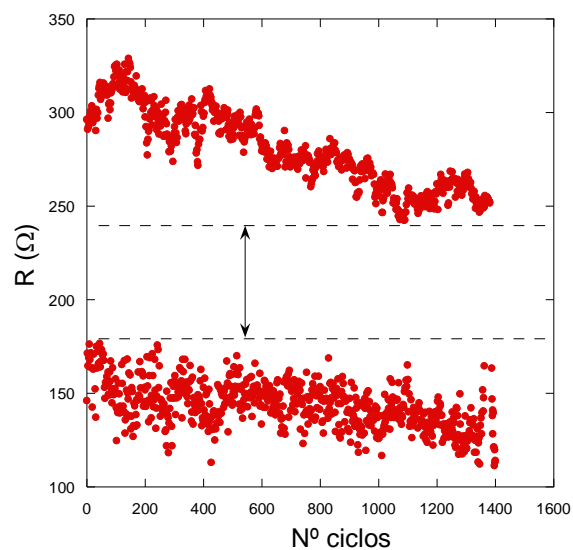
De acuerdo con el modelo propuesto por Rozenberg et al., la aplicación de voltaje de igual valor (y polaridad opuesta) produce un proceso de fatiga inevitable en la CR, ya que luego de un ciclo cerrado en donde los voltajes límites son iguales en modulo no se vuelve al perfil de vacancias original [7], sino que existe una leve diferencia que genera un proceso de fatiga acumulativo en los ciclos sucesivos. Esto queda evidenciado en la figura 3-27 en donde se muestra la juntura  $R^+$  de la misma muestra a la que fue sujeta a tren de  $10 \times 10^3$  pulsos de  $\pm 4V$  de  $500 \mu s$  y una frecuencia de  $1 \text{ kHz}$ . En dicha figura se observa cómo la amplitud de la conmutación va disminuyendo de manera paulatina debido a una reducción de la resistencia del estado HRS mayor que la observada para el LRS. Notar entonces que el estado LRS es el más estable de los dos.





**Figura 3-26:** 1000 ciclos de CR para una muestra de LSMO con electrodos de Ag. La CR se muestra en función del tiempo para enfatizar las inestabilidades del sistema sin control. En el inset se muestra un zoom de los primeros 10 ciclos donde ambas interfases empezaron conmutando entre los mismos valores y se observa el carácter no volátil de la CR.

Considerando únicamente la conmutación de la juntura  $R^+$ , se procedió a mejorar la vida útil del dispositivo de memoria utilizando un protocolo de pulsado con valores asimétricos y un lazo de realimentación.



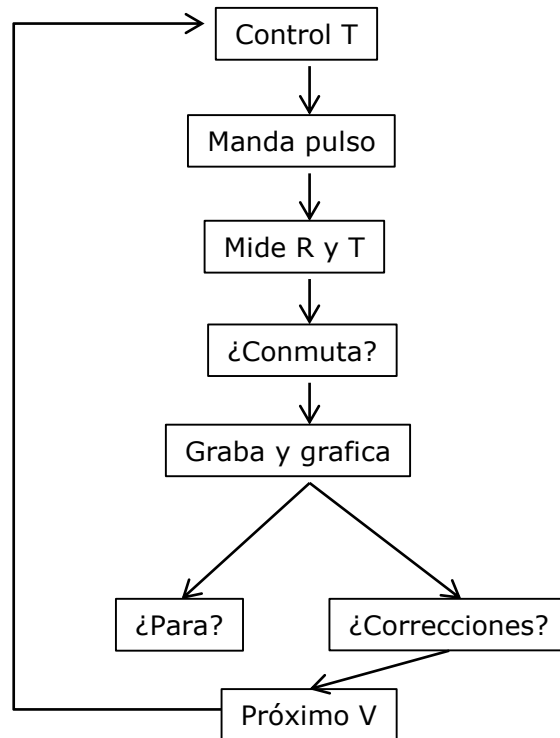
**Figura 3-27:** Conmutación en la juntura  $R^+$  de una muestra de Ag/LSMO aplicando voltajes de  $\pm 4V$ .

El algoritmo de pulsado utilizado, cuyo diagrama se esquematiza en la figura 3-28, consiste en un programa realizado en Labview y funciona de la siguiente manera:

En primer lugar se establece el control de la temperatura y los parámetros necesarios para la conmutación: valores de voltajes máximos, HRS, LRS y N° pulsos por tren, y valores de tolerancia a fallas. De ser necesario el programa realiza un RSHL para buscar automáticamente los valores de HRS y LRS.

En segundo lugar se mide la resistencia obtenida luego de la aplicación del pulso, se la compara con el objetivo a alcanzar (ya sea LRS y HRS) y si el objetivo es alcanzado, se guarda el valor de resistencia y el voltaje necesario para obtenerla. Si el objetivo no es alcanzado se intenta nuevamente utilizando un algoritmo de corrección, donde en primer lugar se aumenta el voltaje y si éste ya ha alcanzado su valor máximo, se aumenta el número de pulsos por serie (acorde a los resultados obtenidos en la sección de fatiga y acumulación de pulsos idénticos) y finalmente, si es necesario se procede a acumular pulsos idénticos hasta que se logre el objetivo de resistencia deseado o se alcance un valor de intentos que se define como falla del dispositivo, que en nuestro caso fue definido arbitrariamente como 50 intentos sin una conmutación exitosa.

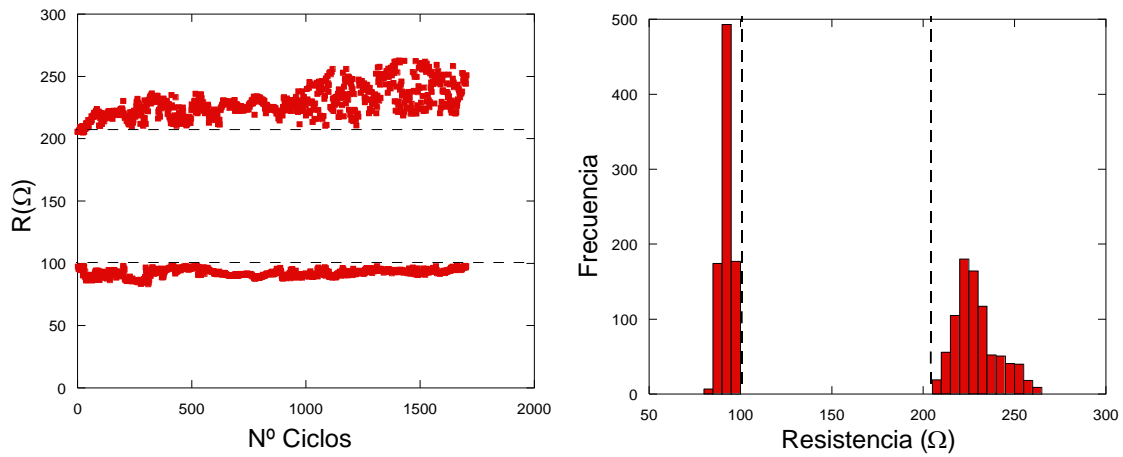
De esta manera si existe un evento en donde la conmutación no fue exitosa, el programa intenta nuevamente como un sistema de reconocimiento de fallas y solo almacena los valores de resistencia mayores (menores) que el HRS (LRS). De la misma manera, si los valores de resistencia obtenidos alcanzan el objetivo propuesto pero difieren demasiado del valor límite elegido, es decir, que el valor del HRS sea demasiado resistivo o el LRS demasiado bajo, el programa guarda el valor pero corrige el voltaje aplicado en el siguiente pulso tratando de mantener los valores de conmutación lo más constantes posible. Para lograr este objetivo, el bloque de correcciones emplea un algoritmo proporcional. Donde, si el valor de resistencia obtenido es mayor (menor) a una ventana de valores de HRS (LRS), entonces, en el siguiente ciclo, se corrige proporcionalmente el voltaje del pulso según la diferencia entre el valor de resistencia obtenido y la ventana de valores "aceptables" para cada estado en el ciclo anterior.



**Figura 3-28:** Diagrama del algoritmo utilizado para el experimento de la vida útil de los dispositivos.

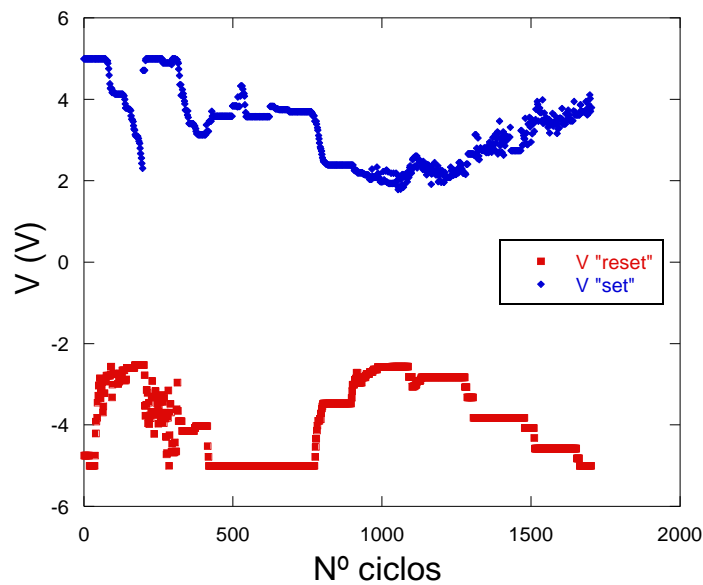
En la figura 3-29 se muestra el resultado del estudio realizado en la muestra de LSMO con electrodos de Ag fijando una amplitud de conmutación de  $\alpha = 1$ . Se completaron 1703 conmutaciones consecutivas de manera exitosa donde la memoria falló quedándose en el estado LRS.

Observando el histograma de los valores de resistencia obtenidos resulta evidente que la dispersión de valores es mayor en el estado HRS. Cabe aclarar que si bien es posible elegir los valores de resistencia umbrales que se desea utilizar, se ha probado con distintas opciones y no todos los valores poseen la misma estabilidad, aunque sí es posible generar una memoria multinivel eligiendo adecuadamente los umbrales y el  $\alpha$  deseado como fue demostrado para la manganita LPCMO con electrodos de Ag [74].



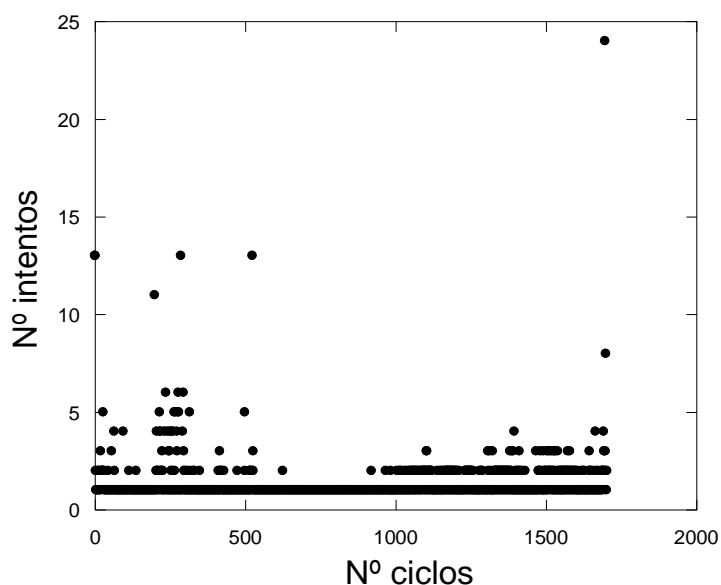
**Figura 3-29:** Prueba de vida útil de un dispositivo de Ag/LSMO, en la izquierda se muestra la resistencia en función del número de ciclos y en la derecha el histograma de los valores de resistencia obtenidos.

Estudiando con más detalle los parámetros necesarios para realizar la conmutación, se observa que los valores de voltaje necesarios para este fin (denominados  $V_{\text{set}}$  y  $V_{\text{reset}}$ , graficados en la figura 3-30) fueron variando a lo largo de la experiencia de manera no monótona. Esto es un indicador de que existe otro factor que no se controló como es debido a lo largo del experimento, ya que, si bien los estados LRS y HRS poseen cierta distribución de valores, no es de esperar una dispersión tan grande en los valores de  $V_{\text{set}}$  y  $V_{\text{reset}}$ .



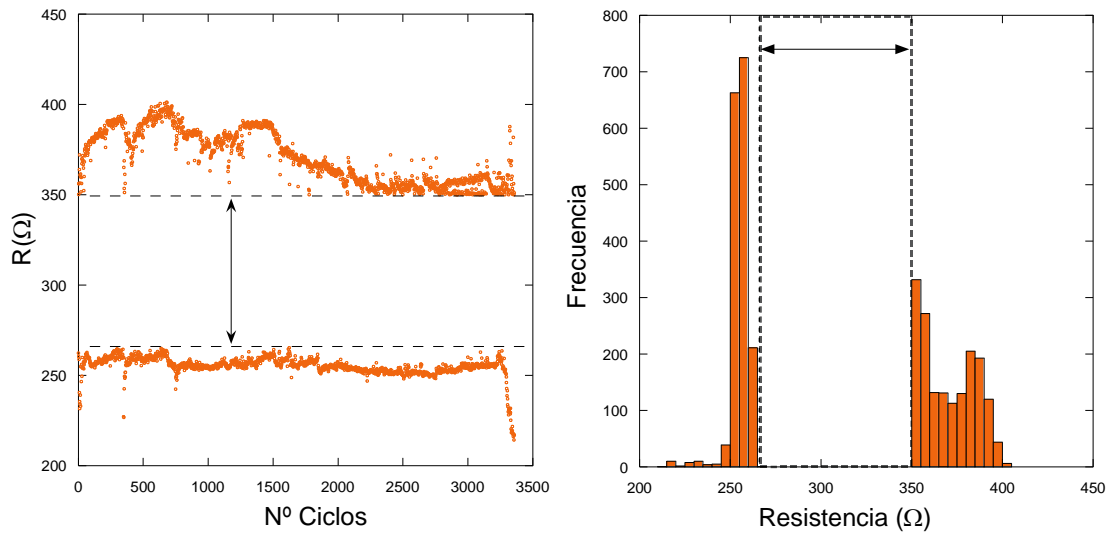
**Figura 3-30:** Valores de voltaje necesarios para realizar la conmutación según el número de ciclos para la muestra de LSMO con electrodos de Ag.

Otro parámetro que brinda información importante sobre la conmutación es el N° de intentos necesarios para alcanzar el valor de resistencia deseado, que se muestra en la figura 3-31 y donde se observa que en la mayoría de las conmutaciones se necesitó un único intento o a lo sumo dos. Es interesante notar que en las zonas donde para alcanzar la conmutación se realizaron más intentos, son las mismas donde variaron los voltajes necesarios para conmutar entre los estados (apoyando la hipótesis de una variable que no fue controlada durante la experiencia).



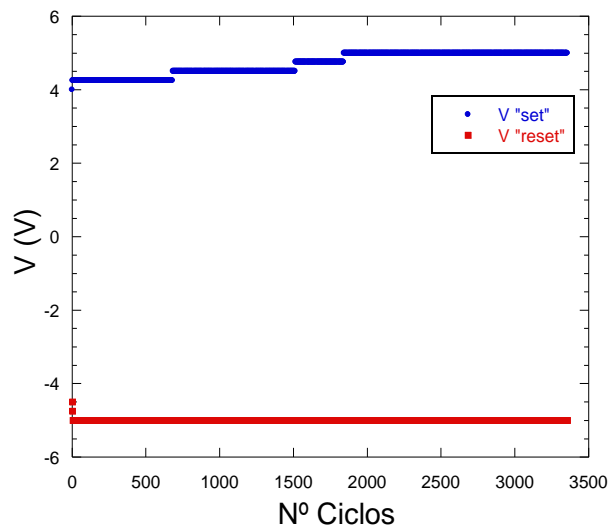
**Figura 3-31:** N° de intentos necesarios para alcanzar la conmutación en función del N° de ciclos para la muestra de LSMO con electrodos de Ag.

Luego se ha repetido el mismo experimento para una muestra de YBCO que fue preparada con 3 electrodos de Au y uno de Pt para favorecer que exista una única interfase activa (la del Au) y evitar que la interfase complementaria afecte el resultado del estudio (que creemos es uno de los principales motivos de que la experiencia del LSMO haya sido tan inestable). El resultado principal se muestra en la figura 3-32 donde se observan las resistencias obtenidas en los 3357 conmutaciones exitosas consecutivas aunque en este caso se eligió un  $\alpha = 0.4$  ya que con los valores de voltajes utilizados, un  $\alpha = 1$  en la muestra del YBCO requiere un número de pulsos por serie demasiado alto para realizarlo en tiempos razonables.



**Figura 3-32:** Prueba de vida útil de un dispositivo de Au/YBCO, en la izquierda se muestra la resistencia en función del número de ciclos y en la derecha el histograma de los valores de resistencia obtenidos.

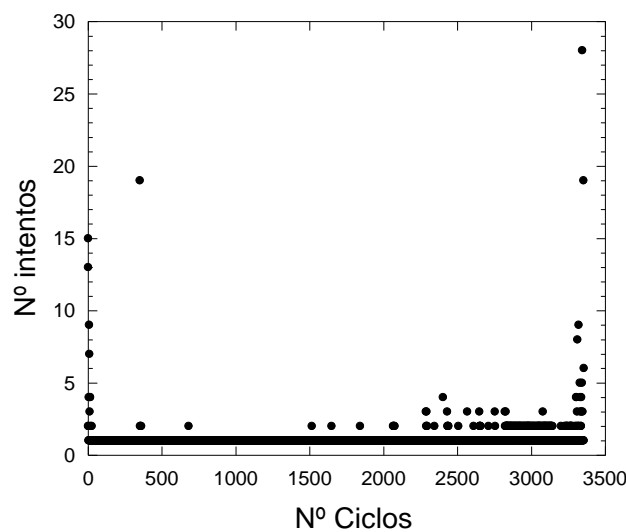
Se observa en la figura 3-32 que, al igual que en la muestra de LSMO, el estado LRS es más estable que el HRS. Además la memoria deja de funcionar al quedar en un estado HRS, a diferencia de la muestra de LSMO que quedó en el estado LRS. Al estudiar los voltajes de set y reset (figura 3-33) se observa un comportamiento diferente a la muestra de LSMO. Desde las primeras conmutaciones se observa que el  $V_{\text{reset}}$  alcanza el máximo que se puede aplicar con la fuente utilizada y se mantiene constante durante toda la experiencia.



**Figura 3-33:** Valores de voltaje necesarios para realizar la conmutación según el número de ciclos para la interfase Au/YBCO.

En cambio el voltaje de set aumenta paulatinamente hasta que alcanza el máximo aproximadamente en el ciclo N° 2000, a partir de este momento el dispositivo funcionó aplicando  $\pm 5V$ . Debido a que el estado LRS resultó más estable y con el pulso de  $V_{reset}$  se alcanza el estado HRS sin mayores inconvenientes, es posible deducir que en este caso el fallo del dispositivo se debió a que paulatinamente se necesitó más voltaje para volver al LRS y una vez alcanzado el valor máximo simplemente existió un momento en que el número de intentos definido no fue suficiente para regresar al estado LRS.

Al observar el número de intentos necesario para realizar la conmutación (figura 3-34) se observa que los primeros 20 ciclos necesitaron varios intentos mientras que luego en la mayoría de los casos un solo intento fue suficiente. A partir del ciclo 2750 aproximadamente se necesitaron cada vez más 2 o 3 intentos hasta que abruptamente (en los últimos 30 ciclos) la muestra se volvió más inestable hasta que no logró volver al valor de LRS deseado, determinando el fin de la vida útil del dispositivo.



**Figura 3-34:** N° de intentos necesarios para alcanzar la conmutación en función del N° de ciclos para la interfase Au/YBCO.

Si el arreglo experimental lo permitiese, poder aplicar pulsos de mayor amplitud quizás hubiera significado un incremento de la vida útil del dispositivo. Aunque no es obvio que el incremento de la disipación no produzca defectos en el material, con efectos indeseados, y que en definitiva no se pueda evitar que el dispositivo falle por el carácter aleatorio del proceso de difusión de vacancias de oxígeno. Por otra parte, el objetivo es que la memoria funcione siempre con los mismos valores de  $V_{set}$  y  $V_{reset}$ .

## **Fatiga y acumulación de pulsos idénticos**

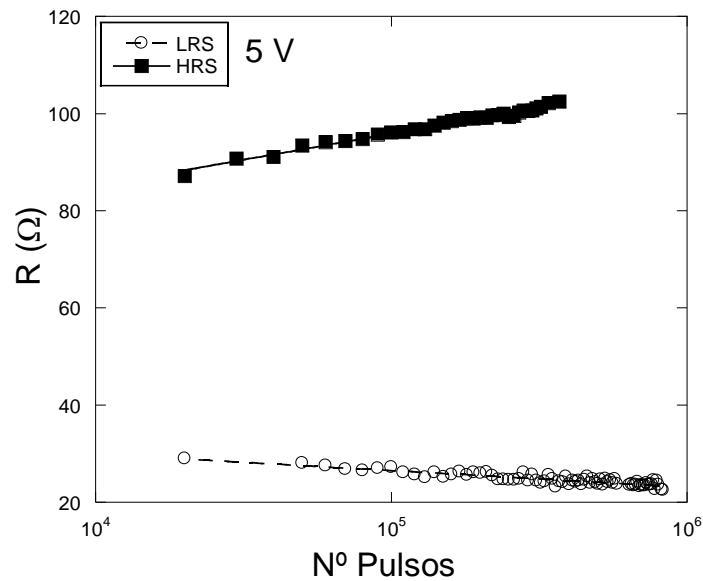
Como en todos los dispositivos de memoria, estos sistemas poseen una vida útil debido a efectos de fatiga eléctrica en las juntas producto del stress térmico y mecánico que produce el uso de campos eléctricos intensos. Es por eso que un estudio detallado del mecanismo de fatiga es imperativo para poder optimizar las juntas metal/óxido como elementos de memoria.

De esta manera resulta natural el estudio detallado del efecto de la acumulación de pulsos, principalmente por dos motivos: en primer lugar, es fundamental estudiar el efecto de la CR para distintos números de pulsos y temperaturas para poder lograr un buen control de los valores de resistencia que se desea obtener como HRS y no enviar voltajes superiores a los necesarios que podrían deteriorar al sistema, y en segundo, estudiar el efecto de la acumulación también ayuda a la comprensión de los mecanismos de fatiga eléctrica en los dispositivos. Para ello, se estudió el efecto de acumulación de pulsos idénticos en las interfases.

Supongamos que estamos estudiando una junta a la que se le aplican pulsos negativos. Como se ha mostrado, la junta conmutará hacia el estado HRS. Si a continuación se le aplica otra serie de pulsos negativos, como el sistema es bipolar se espera que la junta se mantenga en el estado HRS o, llegado el caso, alcance un nuevo valor de HRS, pudiéndose lograr una memoria multi-nivel. Como el mecanismo que gobierna el funcionamiento de la CR está basado en variar localmente la densidad de vacancias de oxígeno ( $\delta$ ), resulta evidente que debe existir un límite de los valores de resistencia alcanzables en cada sistema, ligado a la imposibilidad de seguir variando  $\delta$ .

Simulando un evento de falla en las posibles memorias, se ha estudiado el efecto de la acumulación de pulsos idénticos una vez que la memoria ha alcanzado el nivel deseado (por ejemplo que falle al apagarse la fuente).

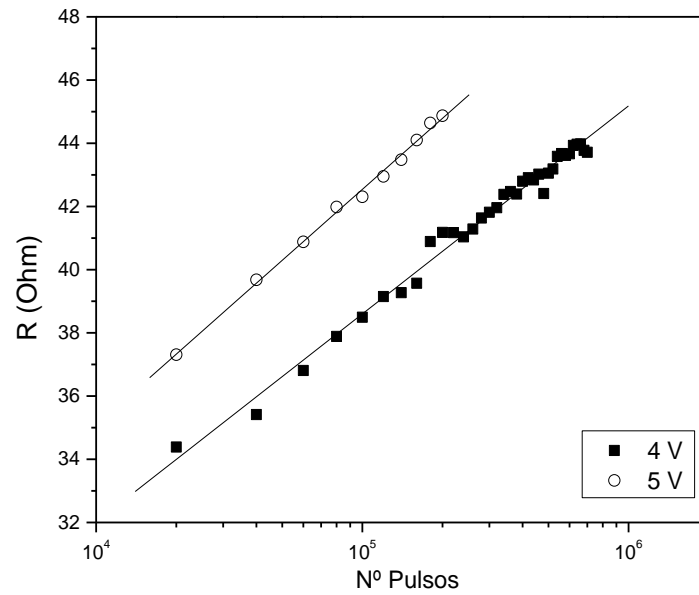




**Figura 3-35:** Evolución de la resistencia de una junta de Au/YBCO en función de la acumulación de pulsos idénticos para ambos estados de la conmutación resistiva.

En la figura 3-35 se muestra el efecto de la acumulación de pulsos idénticos de 5V (-5V) luego de que la interfase Au/YBCO alcanzara el estado LRS (HRS). Se observa que al acumular pulsos de igual polaridad se genera un cambio menor que el logrado con la primera serie de pulsos, y que existe una relación logarítmica entre la resistencia y el número de pulsos acumulado para ambos estados de la CR.

Al estudiar cómo cambia la resistencia con la acumulación de pulsos a distintas amplitudes se observa la misma tendencia con coeficientes levemente diferentes, (ver figura 3-36). Esta relación entre los pulsos aplicados y la resistencia obtenida resulta particularmente interesante a la hora de buscar memorias multi-nivel. Como se ha mencionado, estos sistemas bipolares no poseen una conmutación digital sino que, con el protocolo de pulsado apropiado, es posible obtener cualquier valor de resistencia (de manera estable) en su rango de trabajo. Este resultado también se explica con el modelo propuesto por Rozenberg et al. y ha sido utilizado en muestras de LPCMO [75] para mejorar la estabilidad de la conmutación y su repetitividad.

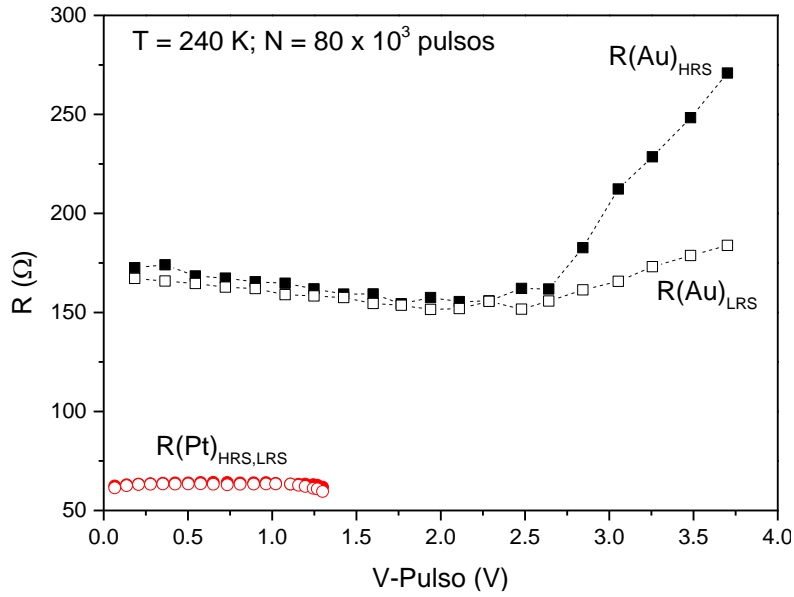


**Figura 3-36:** Evolución de la resistencia de una junta de Au/YBCO en función de la acumulación de pulsos idénticos para el estado HRS y de distintas amplitudes de voltaje.

Para estudiar la fatiga se realizaron los protocolos anteriormente presentados esquematizados en la figura 2-6, donde se aplica una escalera de pulsos de  $V_{\text{reset}}$  intercalados con pulsos de  $V_{\text{set}}$  de amplitud máxima negativa. Para evitar confusiones, recordamos que el  $V_{\text{reset}}$  es el que genera un cambio desde el LRS hacia el HRS para la junta de Au con pulsos positivos. Después de cada serie de pulsos se midió la resistencia remanente utilizando para las mediciones un  $V_{\text{bias}}$ . El objetivo del protocolo utilizado es el de estudiar el efecto del voltaje y el número de pulsos en la CR intentando partir siempre desde el mismo estado (el LRS).

Un resultado típico para el YBCO sometido a un número de pulsos fijos se muestra en la figura 3-37, donde se han graficado las resistencias remanentes después de cada pulsado eléctrico para cada junta (Au y Pt) y para cada estado de la CR en función del valor de voltaje de pulso en cada electrodo ( $V_{\text{reset}}$  en este caso).

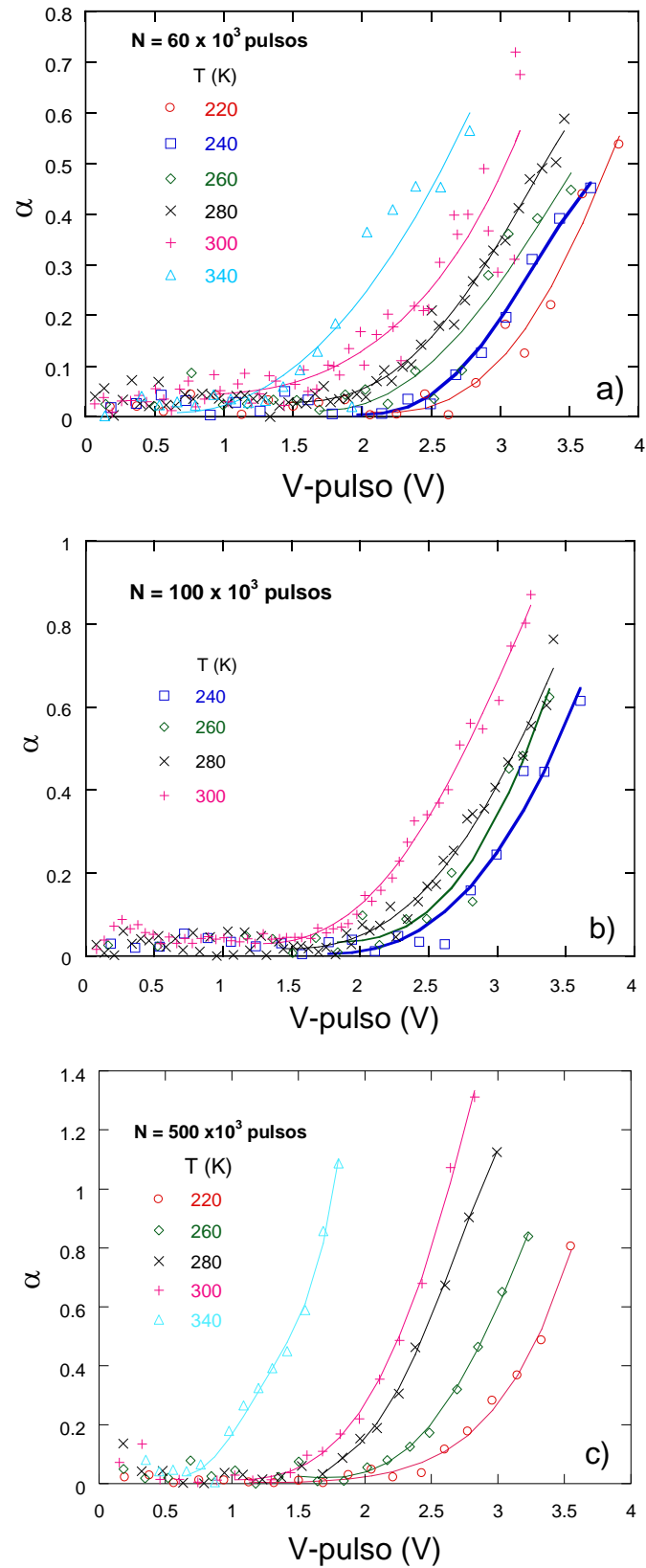
Notar que por diseño, la muestra estudiada posee un electrodo de Au (el definido positivo) y uno de Pt (tierra) con el objetivo de poseer un sistema en el cual conmutara una sola interfase. De esta manera se obtuvo que  $R^{\text{HRS}}(\text{Pt}) \simeq R^{\text{LRS}}(\text{Pt})$  debido simplemente a que en dicha junta la caída de voltaje efectiva no es suficiente para conmutar su estado de resistencia en todo el rango de voltaje estudiado. Para simplificar la discusión, en adelante se mostrarán los resultados para la junta Au/YBCO solamente.



**Figura 3-37:** Dependencia con la amplitud de  $80 \times 10^3$  pulsos de voltaje de la resistencia remanente para cada juntura (Au, Pt) y cada estado de la CR. La magnitud del voltaje es distinta para cada juntura debido a que el valor de voltaje mostrado es su caída de potencial efectiva. Los valores HRS (LRS) para la juntura de Au (Pt) fueron obtenidos aplicando una serie de -5V (el voltaje máximo que entrega la fuente).

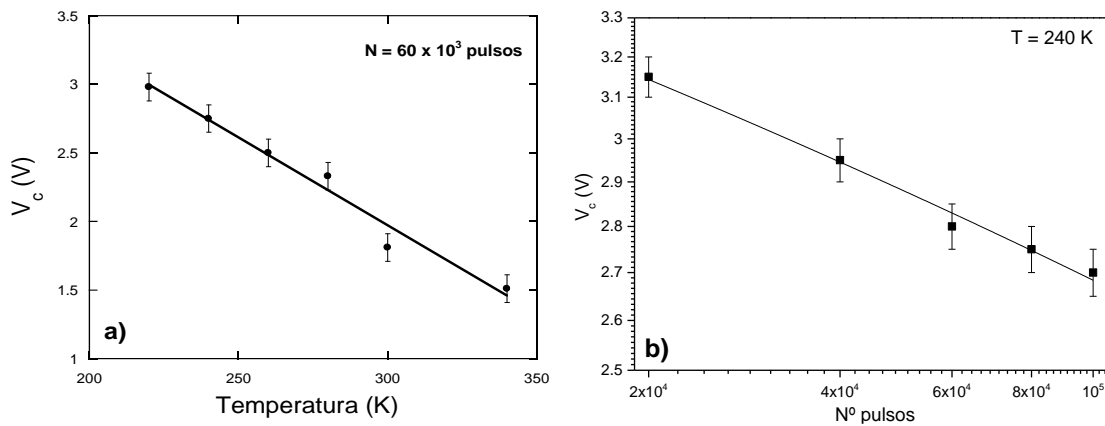
Si observamos la amplitud relativa del cambio de la resistencia remanente entre los dos estados de la CR, denominada  $\alpha$ , puede notarse que  $\alpha \simeq 0$  para pulsos de voltaje menores al denominado voltaje crítico ( $V_c$ ). Adicionalmente se observa que tanto el HRS como el LRS presentan una leve disminución de su valor debido al protocolo de pulsado utilizado donde siempre se aplica -5V para forzar a la juntura a volver a su valor original (el LRS en este caso). Esta situación es revertida para  $V_{\text{pulso}} \geq V_c$  y se observa un incremento en HRS donde para valores mayores de voltajes aplicados se observa que el sistema no vuelve exactamente a su valor original de LRS. Esto se debe a que para lograr dicho valor se necesitarían pulsos de voltaje mayor que no fueron posibles aplicar con los instrumentos utilizados.

La dependencia del  $\alpha$  con la amplitud  $V_{\text{pulso}}$  para un número fijo de pulsos a diferentes temperaturas se muestra en la figura 3-38. Se observa que  $\alpha$  es muy ruidoso y con un valor muy bajo ( $< 0.1$ ) hasta que  $V_{\text{pulso}}$  alcanza el valor de  $V_c$  donde  $\alpha$  aumenta siguiendo una ley de potencias en función de  $V_{\text{pulso}} - V_c$ . A medida que se aumenta la temperatura,  $V_c$  decrece linealmente y  $\alpha$  alcanza mayores valores como se muestra en la figura 3-39a. Este resultado es muy similar al encontrado estudiando los voltajes críticos de los RSHL en función de la temperatura (ver figura 3-15).



**Figura 3-38:** Variación relativa de la resistencia remanente ( $\alpha$ ) de una junta de Au/YBCO en función de la amplitud de los pulsos de  $V_{reset}$  a diferentes temperaturas para distintos números de pulsos: a)  $N = 60 \times 10^3$ , b)  $N = 100 \times 10^3$  y c)  $N = 500 \times 10^3$ . Las líneas son guías para la vista.

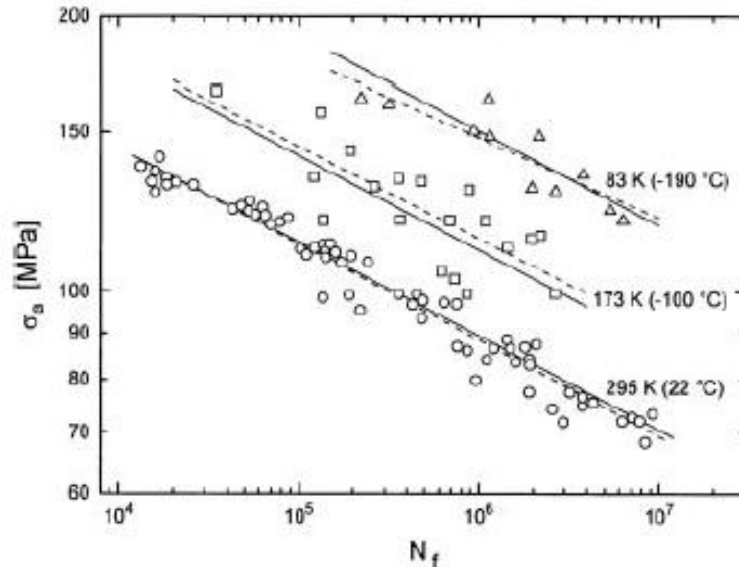
Un resultado similar ocurre cuando se realiza el experimento a temperatura fija e incrementando el número de pulsos por serie ( $N$ ), (ver figura 3-41). En este caso, tanto  $\alpha$  como  $V_c$  varían con el número de pulsos de forma logarítmica, como se muestra en las figuras 3-8 y 3-39b respectivamente.



**Figura 3-39:** a) Voltaje crítico (definido como el voltaje necesario para alcanzar un  $\alpha = 0.1$ ) en función de la temperatura y a número de pulsos fijo ( $60 \times 10^3$ ) para una junta de AU/YBCO. b) Voltaje crítico en función del número de pulsos aplicados a una temperatura fija (240 K) para la misma interfase de AU/YBCO.

Estas curvas son muy similares a las obtenidas en metales sometidos a pruebas de fatiga mecánica. En el caso de la fatiga mecánica, ésta ocurre cuando para una tensión ( $S$ ) mayor a cierto valor crítico, una zona de defectos (denominada falla en este caso) migra dentro del material hasta que la fractura ocurre para un número de ciclos dado (se denomina  $N$  al número de ciclos necesario para generar la fractura). De esta manera se suele caracterizar la vida útil de los materiales utilizando las denominadas curvas de Wöhler [76] [77] correspondientes a las curvas  $S$  vs  $N$  en un gráfico del tipo log-log (ver figura 3-40).

En nuestro caso, para juntas bipolares, ya hemos mencionado que se asocia el cambio de resistencia observado a la migración de vacancias de oxígeno en las zonas cercanas a la interfase. Entonces es de esperar, que un protocolo de pulsado severo genere la propagación de una zona de defectos en el material (vacancias en este caso), aunque para los rangos de voltaje estudiados no se han observado efectos macroscópicos ni una ruptura dieléctrica irreversible [78].

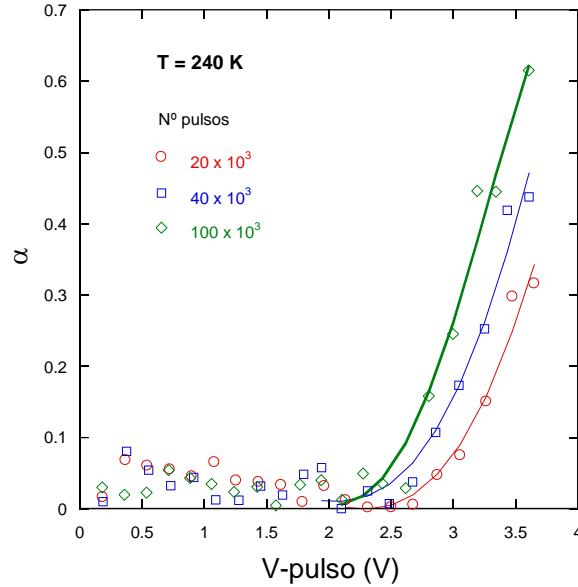


**Figura 3-40:** Curva de Wöhler para una muestra de cobre comercial para diferentes temperaturas. Extraído de [79].

Es por eso que resulta necesario definir el concepto de fractura eléctrica en estos sistemas. Para ello se pueden considerar distintos escenarios posibles. En un caso esperar que  $\alpha$  saturé, es decir que alcance un máximo, indicando que se ha alcanzado un equilibrio dinámico entre el número de vacancias generado por los pulsos eléctricos y el ocupado por los oxígenos. En este caso uno puede considerar que alcanzó la condición de fractura (o falla) para que el voltaje que produce la condición de saturación, de igual manera que sucede en los ensayos de fatiga mecánica, donde la fractura se vuelve independiente del número de ciclos. Otro escenario posible es el que se observa en el caso de los dispositivos unipolares donde la falla ocurre cuando se produce una ruptura dieléctrica del óxido y el sistema queda en un estado LRS de resistencia tan baja que requiere demasiada corriente para conmutar al estado HRS [80]. En este caso se obtiene una fractura literal en el sistema (en cuanto a que percola un filamento conductor) y se mantiene  $\alpha = 0$  en todo el rango de voltajes aplicado.

Finalmente, existe un tercer escenario en donde es posible encontrar un valor de  $\alpha$  arbitrario ( $\alpha_i$ ) en donde la densidad de vacancias cerca de la interfase puede ser modificado reversiblemente generando que  $R(\alpha_i)^{HRS} \gg R(\alpha_i)^{LRS}$ . En este caso no hay una falla propiamente dicha. Sin embargo, más que un criterio de fatiga es posible definir un valor de  $\alpha$  como objetivo a cumplir para asegurar que se logre un nivel suficientemente alto de resistencia para poder ser considerado como un HRS. Este

puede ser el caso particular en nuestros dispositivos donde un  $\alpha$  moderado es obtenido para todo el rango de voltajes estudiado.



**Figura 3-41:**  $\alpha$  en función de la amplitud de los pulsos de  $V_{\text{reset}}$  a una temperatura fija de 240 K para distinto número de pulsos. Las líneas son guías para la vista.

Es por eso que hemos decidido definir arbitrariamente que el proceso de “fractura” ocurre cuando  $\alpha = \alpha_i$ . De esta manera, utilizando los resultados presentados en las figuras 3-38 y 3-41 es posible construir una curva análoga a la  $S-N$ , que en nuestro caso será  $V-N_\alpha$  y que se muestra en la figura 3-42 y se obtiene como la respuesta a la pregunta: ¿Cuántos pulsos ( $N$ ) de amplitud ( $V_{\text{pulso}}$ ) son necesarios para obtener un  $\alpha_i$  arbitrario a una temperatura fija?

Para ello, diferentes valores de  $\alpha_i$  fueron considerados (10%, 15%, 20% y 30%) con el objetivo de estudiar la sensibilidad de los resultados obtenidos con este valor. Se ha encontrado que independientemente del valor de  $\alpha_i$ , una ley de potencias es obtenida entre el  $V_{\text{pulso}}$  y  $N_{\alpha_i}$ , lo cual puede asociarse a la ecuación de Basquin que describe las curvas  $S-N$  en los experimentos de fatiga:

$$V_{\text{pulso}} = A N_{\alpha_i}^\beta \quad (10)$$

donde  $A$  es una constante y  $\beta$  el llamado exponente de Basquin.

Independientemente del criterio de fractura adoptado, se han obtenido curvas cualitativamente similares con casi el mismo exponente:  $-0.1 \leq \beta \leq -0.07$ . Sorprendentemente, estos valores encontrados son los valores típicos de pruebas de fatiga mecánica hechas en metales [76].

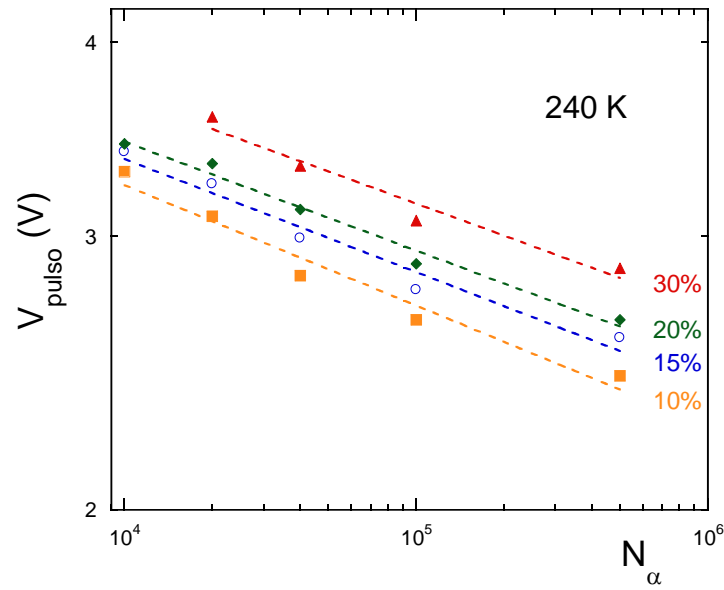
La figura 3-42 nos provee más información que solamente la de corroborar una ley similar a la de Basquin. Supongamos que definimos un evento de conmutación exitosa cuando  $\alpha = \alpha_0$  y luego de haber aplicado  $N_1$  pulsos de amplitud  $V_{pulso}^1$  se obtuvo un  $\alpha_1 < \alpha_0$ . Entonces la ecuación de Basquin obtenida puede ser utilizada para aplicar una corrección al próximo pulso en forma de un protocolo de realimentación para corregir el problema hasta lograr el  $\alpha$  deseado. Para ello existen dos alternativas para la corrección considerando la sensibilidad al  $\alpha$  de la ecuación de Basquin respecto de las variables de control  $N$  o  $V_{pulso}$ . Estas son:

1. Aplicar un nuevo tren de  $N_2$  pulsos a amplitud  $V_{pulso}^1$
2. Mantener el número de pulsos constante y modificar la amplitud de los mismos.

Para alcanzar el valor de  $\alpha_0$  deseado, si el voltaje se mantiene constante, es necesario modificar el número de pulsos utilizando la siguiente ley:  $N_2 = (1 + \epsilon)^{-\beta^{-1}} N_1$ , mientras que si el número de pulsos es el que se mantiene constante, entonces el algoritmo de corrección será:  $V_{pulso}^1 = (1 + \epsilon) V_{pulso}^2$ , con  $\epsilon = \frac{\partial V_{pulso}}{\partial \alpha} \frac{(\alpha_2 - \alpha_1)}{V_{pulso}^1}$ .

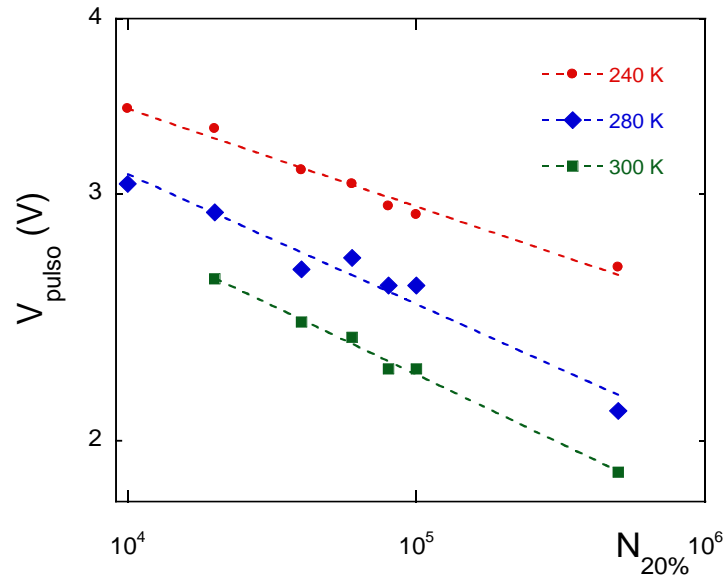
Considerando el set de datos presentado en la figura 3-42, para producir una corrección de  $\alpha$  de 0.2 (por ejemplo, pasar de 0.1 a 0.3), como  $-\beta^{-1} \simeq 14$ , se obtiene que  $\epsilon \simeq 0.16$ , lo que indica que la mejor estrategia es modificar el  $V_{pulso}$  en un 16% en lugar de incrementar el número de pulsos un factor 8, ya que ello incrementaría proporcionalmente el tiempo necesario para alcanzar el  $\alpha$  correcto.





**Figura 3-42:** Análogo eléctrico de las curvas tipo Wöhler a una temperatura fija de 240 K donde el criterio de fractura corresponde a un valor arbitrario de  $\alpha = 10\%$  a  $30\%$ . Las líneas punteadas corresponden a las regresiones lineales según la ecuación (10).

Otro resultado general de las pruebas de fatiga mecánica es que, debido a la dependencia de la deformación plástica con la temperatura, la disminución de la temperatura conlleva a un corrimiento de las curvas  $S-N$  hacia valores de  $S$  mayores [79]. En la figura 3-43 se muestran nuestras curvas  $V-N_{\alpha}$  considerando un  $\alpha = 20\%$  donde el comportamiento de las curvas  $S-N$  en función de la temperatura es bien reproducido por nuestro experimento análogo utilizando estímulos eléctricos en vez de mecánicos (ver figura 3-40).



**Figura 3-43:** Curvas  $V$ - $N$  a diferentes temperaturas para un  $\alpha$  de 20%. Las líneas punteadas corresponden a la regresión lineal realizada según la ecuación (10). Al igual que en los ensayos de fatiga mecánica, disminuir la temperatura mueve las curvas hacia valores de voltaje mayores.

Una posible interpretación de estos resultados indica que la física detrás de la propagación de vacancias asistida por campo eléctrico es similar a la física de la propagación de defectos en un ensayo de fractura mecánica. De hecho, si la fractura puede ser considerada como consecuencia de la acumulación de rupturas de uniones interatómicas, nuestros resultados son consistentes en un marco donde los oxígenos difunden produciendo defectos correlacionados como maclas o fallas acumuladas en el material. De esta manera, al ser considerada la resistencia remanente de la interfase metal/óxido como proporcional a la densidad de vacancias cerca de la interfase, el incremento de  $\alpha$  observado con el número de ciclos es una consecuencia natural de la tasa de producción de las vacancias.

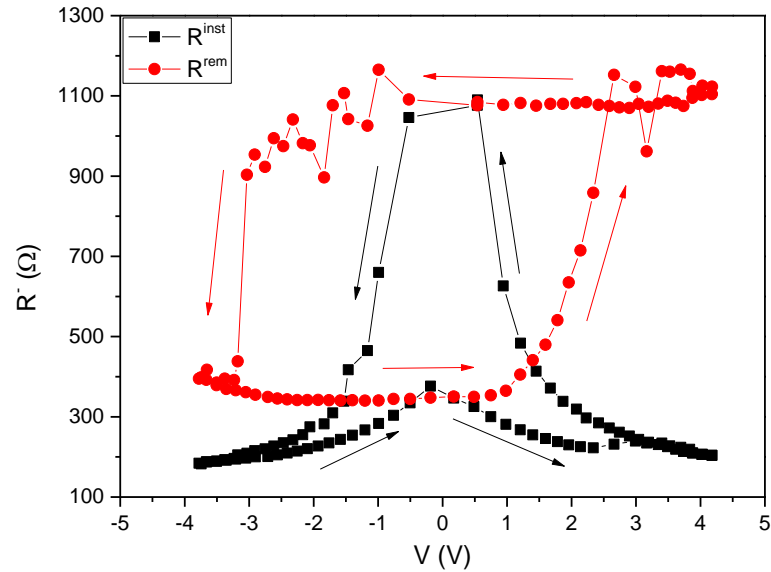
## Mecanismos de conducción

Estudiar los mecanismos de conducción eléctrica a través de la interfase metal/óxido en los distintos estados de la CR brinda información importante sobre los parámetros microscópicos relevantes y sobre cómo se modifican tras la aplicación de pulsos eléctricos. Como se ha mencionado previamente, dependiendo de las características propias del sistema a estudiar, la inyección de carga puede estar limitada por la interfase misma, por el bulk del óxido o por ambos.

El objetivo de esta sección es identificar el mecanismo de conducción dominante en cada estado de la CR para cada sistema estudiado, determinando cuáles son los principales factores que afectan a la CR y cómo afecta la temperatura a dichos parámetros. Para ello se realizaron curvas corriente-tensión (IV), en ciertos casos en función de la temperatura, y en otros complementadas con una medición de la resistencia de la interfase en función de la temperatura y aplicando una pequeña corriente de prueba. Al igual que en el caso de los RSHL, los sistemas de Ag/LSMO y Ag/LSCO arrojaron resultados muy similares entre sí, mientras que los resultados obtenidos en (Au,Pt)/YBCO son cualitativamente diferentes.

En la figura 3-44 se ejemplifica la respuesta de la interfase Ag/LSCO a un ciclo de corriente ( $I^{\text{máx}} = \pm 20.5 \text{ mA}$ ) a temperatura ambiente, utilizando el arreglo experimental **B**. Se observa que tanto la respuesta dinámica ( $R^{\text{inst}}$ ), medida durante la aplicación de los pulsos, como la resistencia remanente ( $R^{\text{rem}}$ ), medida un tiempo después con un pulso de amplitud pequeña y graficada en función del voltaje de  $R^{\text{inst}}$ , presentan un claro efecto de memoria.

La figura 3-44 también muestra cómo difieren los comportamientos de  $R^{\text{inst}}$  y  $R^{\text{rem}}$  estudiado en distintos rangos de corriente aplicada. En la  $R^{\text{inst}}$  ( $R^{\text{inst}} = V/I$ ) se observa claramente una no linealidad entre el voltaje y la corriente. Se observa además una transición suave entre los estados de la CR, mientras que la  $R^{\text{rem}}$  muestra un cambio de resistencia (y por lo tanto un  $\alpha$ ) mucho mayor con transiciones mucho más abruptas. Esto agrega una complejidad adicional a la hora de comprender al sistema ya que no es inmediato predecir el cambio de  $R^{\text{rem}}$  midiendo únicamente la  $R^{\text{inst}}$ . Para ello sería necesario encontrar un modelo que describa adecuadamente las características IV en todo el rango de trabajo (de voltaje y temperatura).

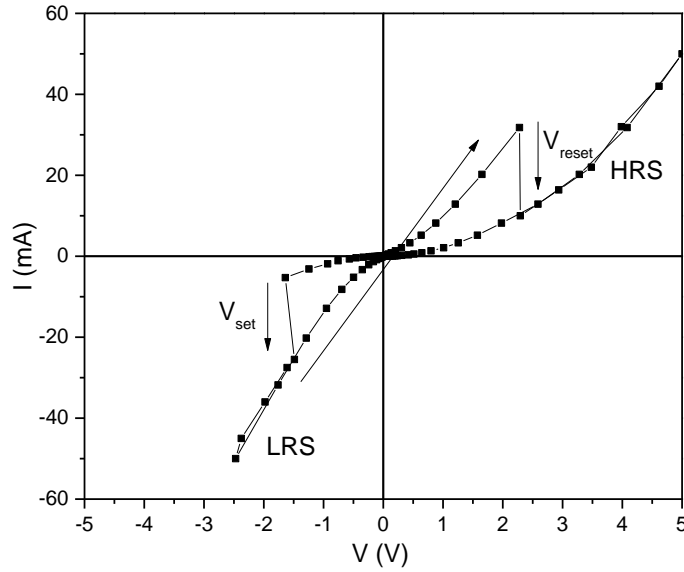


**Figura 3-44:** Resistencia instantánea ( $R^{inst}$ ) y remanente ( $R^{rem}$ ) en función del voltaje aplicado para la junta Ag/LSCO a temperatura ambiente.

Se nota además que si bien los valores de  $V_{set}$  en ambos rangos de corriente parecerían ser iguales, el valor de  $V_{reset}$  difiere en los 2 rangos estudiados. Esto es debido al hecho que el  $V_{reset}$  (a diferencia del  $V_{set}$ ) posee una transición suave y, como la respuesta instantánea del sistema es no lineal, resulta difícil distinguir pequeñas variaciones en la  $R^{inst}$ . Otro resultado importante es que el voltaje de  $V_{set}$  es negativo y el de  $V_{reset}$  positivo, consistente con el modelo de migración de vacancias de oxígeno, que indica que su valor se genera una mayor resistencia en esa interfase.

#### Ag/La<sub>0.66</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> (LSMO) y Ag/La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub> (LSCO)

En la figura 3-45 se muestra una curva IV para el electrodo negativo en una junta de Ag/LSMO realizada a temperatura ambiente con el arreglo experimental **A**. En la figura se nota, en primer lugar, que ambos estados de resistencia son no lineales y que el estado de resistencia obtenido se mantiene a voltajes cercanos a cero (las curvas se "cruzan" con pendientes distintas) indicando que el cambio de resistencia observado es no volátil.



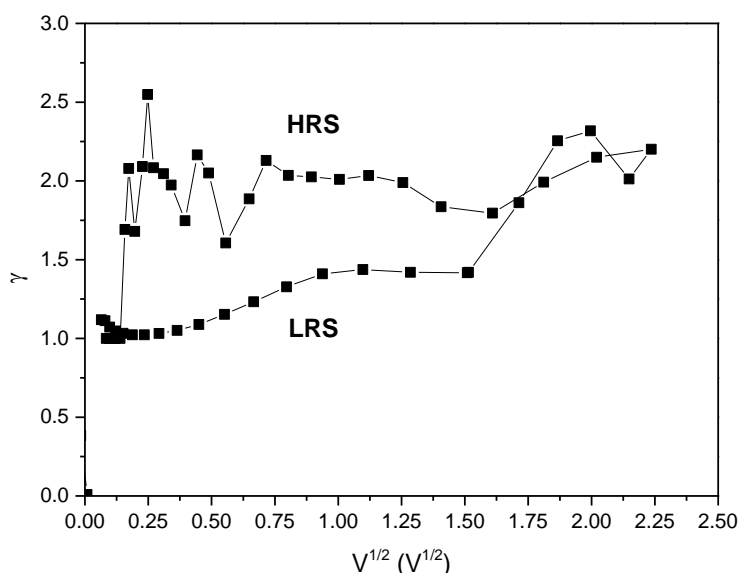
**Figura 3-45:** Curva IV para la muestra de Ag/LSMO a temperatura ambiente, utilizando el arreglo experimental **A**. Se marca además las ramas correspondientes a ambos estados de resistencia no volátil y los voltajes críticos de set y reset.

Debido a la similitud existente entre los mecanismos de conducción posibles en los sistemas estudiados, se procedió a realizar la derivada logarítmica para poder distinguirlos:

$$\gamma = \frac{d(\ln(I))}{d(\ln(V))} = s + C r V^r \quad (11)$$

donde los coeficientes  $s$ ,  $C$  y  $r$  dependen del mecanismo de conducción dominante del sistema. Notar que si el mecanismo dominante posee una relación de potencias entre la corriente y el voltaje (como en el caso del SCLC) entonces  $s$  es el exponente que relaciona  $I$  con  $V$  y  $r = 0$ . Además, si el mecanismo dominante es PF entonces  $r = 1$  y  $s = 1$ , mientras que si domina la emisión Schottky  $r = 1$  y  $s = 0$ . En la figura 3-46 se muestra el resultado de calcular el  $\gamma$  de la figura 3-45 en función de  $V^{1/2}$ . Esta elección del eje  $X$  se debe a que, si el mecanismo dominante es el PF o Schottky, en esta elección de eje debería observarse una línea recta, mientras que si domina el mecanismo de SCLC,  $\gamma$  es independiente del voltaje aplicado y la elección del eje  $X$  es irrelevante. En la figura 3-46 se observa que en ambos estados de la CR el  $\gamma$  pareciera ser independiente del voltaje, con una transición suave en el LRS. A bajos voltajes, en ambos estados se observa una relación lineal entre la corriente y el

voltaje (valor de  $\gamma$  cercano a 1) mientras que a altos voltajes, la corriente en función del voltaje sigue una relación de potencias con un exponente mayor a 1 (LRS) y cercano a 2 (HRS). Este último comportamiento es característico de un mecanismo de conducción del tipo SCLC (ver sección mecanismos de conducción en el capítulo "Introducción").

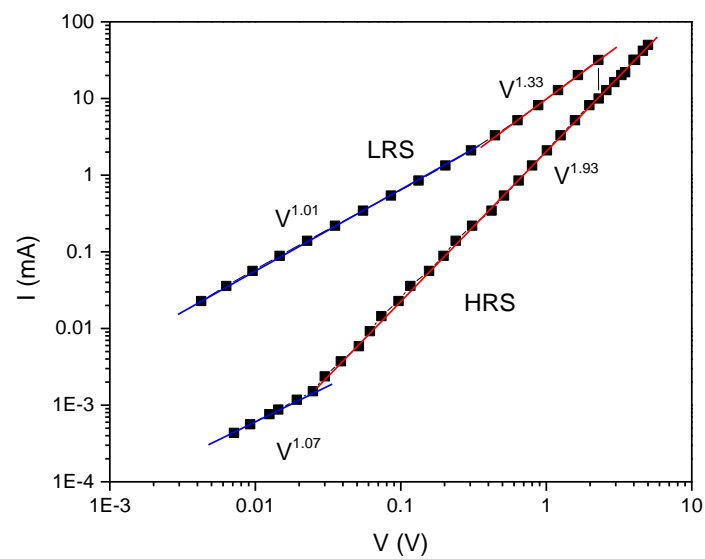


**Figura 3-46:** Derivada de la curva IV de la figura 3-45 según la ecuación 11 (Ag/LSMO).

En el gráfico  $\ln(I)$  vs.  $\ln(V)$  de la figura 3-47, al igual que en la figura 3-46, se observan algunas diferencias de comportamiento para cada estado de resistencia obtenido. Esta elección de ejes es la manera natural de graficar la corriente y el voltaje cuando domina el mecanismo de SCLC.

Adicionalmente, la transición bien marcada entre un régimen óhmico y una ley cuadrática observada en el estado HRS también es un resultado esperado en un sistema que sigue un comportamiento según el modelo de SCLC [34]. En efecto, este modelo nos indica la posibilidad de observar un régimen óhmico para voltajes  $V \leq V_i$  y un régimen no lineal, con exponente 2 (o aún mayor) para voltaje  $V > V_i$  [34]. En cuanto al estado LRS, si bien se observa un comportamiento óhmico a bajos voltajes, se tiene una transición paulatina hacia un régimen no lineal con un exponente claramente menor que 2. Una posible interpretación es que también se trate de un régimen SCLC pero ensanchado donde la transición del régimen óhmico al no lineal se ha incrementado a mayores voltajes, postergando la aparición del comportamiento puramente cuadrático.

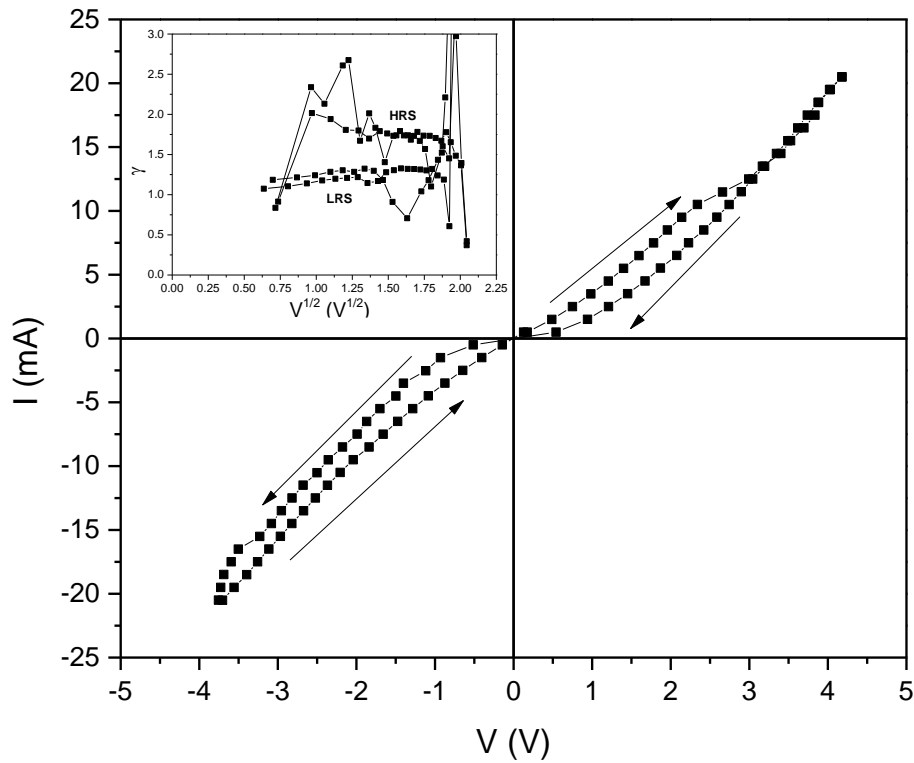
Esta diferencia de exponentes entre ambos estados de la CR es un indicador del cambio microscópico que generan los pulsos eléctricos en el óxido. Mientras el estado LRS posee una conducción cuasi óhmica en casi todo el rango de voltajes estudiado, el estado HRS posee una conducción del tipo SCLC, indicando que los pulsos eléctricos generan desorden en el óxido (migrando vacancias de oxígeno) que a su vez generan una zona rica en carga que frena la inyección de portadores proveniente del metal.



**Figura 3-47:** Gráfico del  $\ln(I)$  vs.  $\ln(V)$  de la figura anterior (Ag/LSMO). Se muestra la información sobre la pendiente para ambos estados de resistencias obtenidos. Se distingue claramente la existencia de un mecanismo de conducción del tipo SCLC para el HRS, mientras que para el estado LRS se tiene esencialmente un régimen óhmico, con desvíos en la zona de mayores voltajes.

Un resultado similar se encontró en el sistema de Ag/LSCO realizando ciclos de corriente ( $I^{\text{máx}} \pm 20.5 \text{ mA}$ ) con el arreglo experimental **B**, donde también se presenta los resultados obtenidos para el electrodo denominado negativo. En la figura 3-48 se muestra la curva IV donde también se observan las no linealidades en los dos estados de resistencia, aunque en este caso la transición entre los dos estados (LRS y HRS) es más suave, ya que no se tiene un cambio abrupto de la conducción en el rango de valores explorado. Al realizar la derivada logarítmica en este caso (mostrada en el inset de la figura 3-48), se observa un comportamiento muy similar al caso de la interfase Ag/LSMO. Tanto en el LRS como en el HRS se encuentra un  $\gamma$

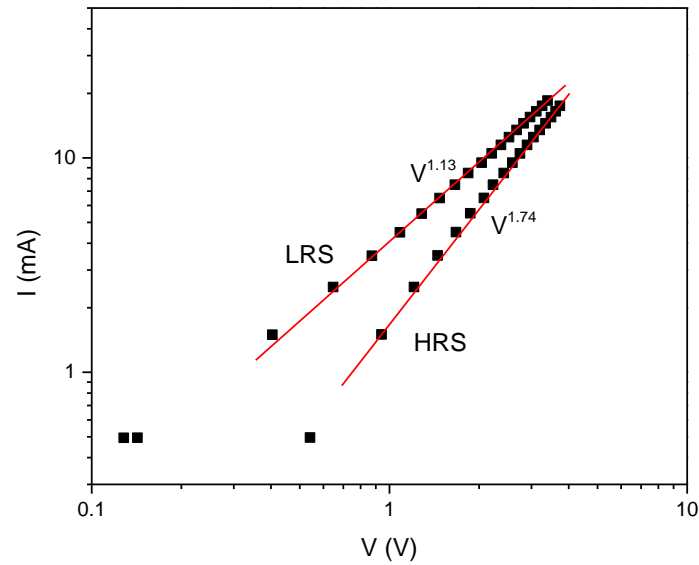
prácticamente independiente del voltaje. Indicando la existencia de una ley de potencias entre la corriente y el voltaje, siempre con exponentes entre 1 y 2.



**Figura 3-48:** Curva IV para el electrodo negativo de la junta Ag/LSCO a temperatura ambiente, utilizando el arreglo experimental **B**. En el inset se muestra la derivada logarítmica, realizada según la ecuación 11.

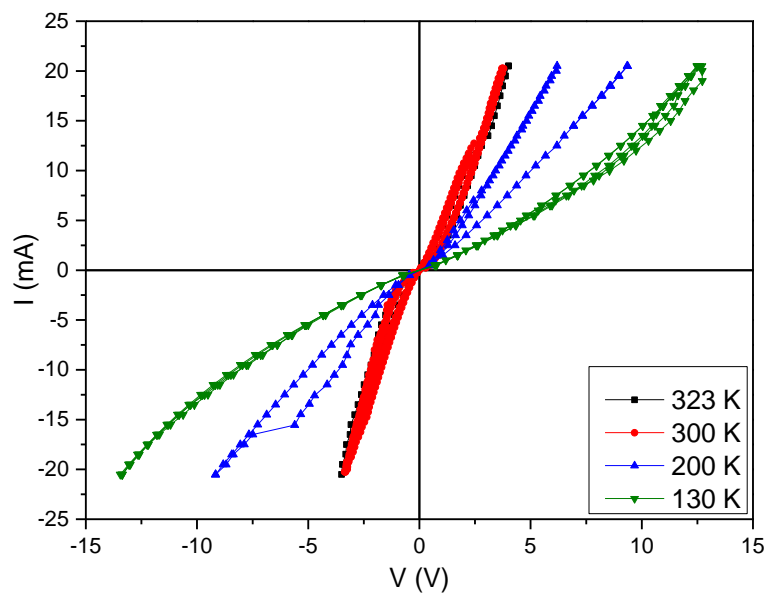
Al estudiar las curvas  $\ln(I)$  vs.  $\ln(V)$  (figura 3-49) se observa que, al igual que en el caso del LSMO, existe una diferencia en la pendiente entre ambos estados donde el HRS posee un exponente cercano a 2, mientras que el LRS posee uno cercano a 1, indicando nuevamente que existen diferencias entre los estados HRS y LRS. En este caso no se puede observar el régimen óhmico puro para el estado HRS debido a que se exploró un rango más acotado en la región de bajos voltajes, debido a la sensibilidad de la electrónica empleada.





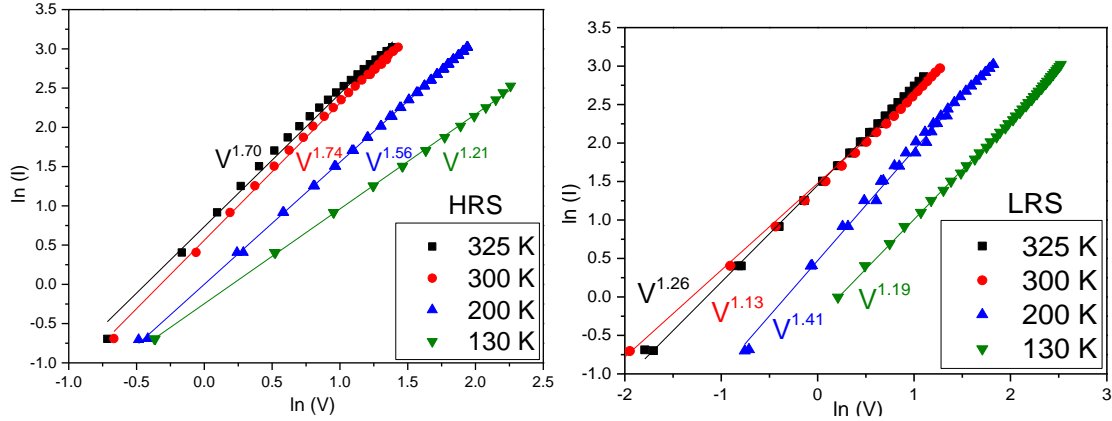
**Figura 3-49:**  $\ln(I)$  vs.  $\ln(V)$  para los datos de la figura 3-48 (Ag/LSCO).

Para comprender mejor la diferencia entre el mecanismo de conducción entre los estados HRS y LRS se realizaron curvas IV a distintas temperaturas (figura 3-50). En la figura se observa que para las mediciones a bajas temperaturas, ambos estados son más resistivos, lo que conlleva a que se alcanzan mayores voltajes (ya que en estas experiencias se controló la corriente). Adicionalmente se observa que a 130 K prácticamente no se observa CR, en concordancia con los resultados del RSHL a la misma temperatura (figura 3-16).



**Figura 3-50:** Curvas IV para el electrodo negativo de la junta de Ag//LSCO para distintas temperaturas.

La figura 3-51 muestra el gráfico de  $\ln(I)$  vs.  $\ln(V)$  para ambos estados (LRS y HRS), donde se observa que las curvas siguen una ley de potencias con un exponente mayor para el HRS que para el LRS, siempre entre 1 y 2.



**Figura 3-51:** Izquierda (derecha) curvas  $\ln(I)$  vs.  $\ln(V)$  para el estado HRS (LRS) de la junta Ag/LSCO a diferentes temperaturas.

Si bien el modelo de conducción del tipo SCLC explica de manera satisfactoria el transporte eléctrico en la interfase de Ag/LSMO, dicho mecanismo no acepta que el exponente que relaciona la corriente con el voltaje sea menor a 2 (salvo en la zona de conducción óhmica).

Después de realizar distintas pruebas, se observó que una regresión cuadrática ajusta muy bien los datos experimentales de la curvas IV para ambos estados y para todas las temperaturas estudiadas (ver figura 3-52). Este resultado implica que adicionalmente a la zona dominada por la conducción tipo SCLC, lo que se está midiendo es una resistencia en paralelo. En este escenario es posible reescribir la ecuación de la corriente como:

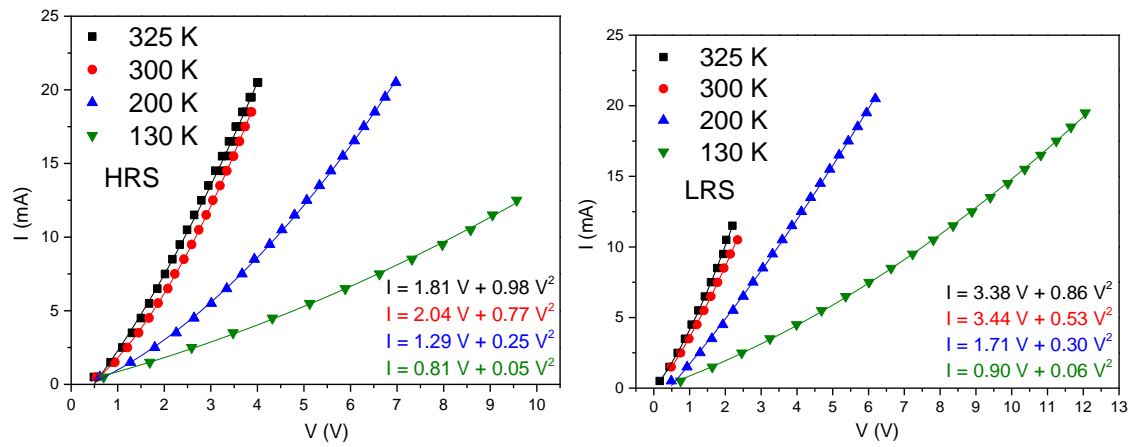
$$I = A V^2 + B V; A = \frac{9\epsilon\mu_p S}{8L^3} \quad (12)$$

donde  $A$  es el coeficiente que viene de la ley de Child (que es como se llama a al mecanismo SCLC con un exponente = 2) donde  $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$  es la permitividad del óxido,  $L$  el largo,  $S$  la sección y  $\mu_p$  la movilidad de los portadores. Mientras que  $B$  es un coeficiente que depende de la resistencia del óxido fuera de la zona de SCLC.

De esta manera ajustando las curvas IV con la ecuación 12 es posible encontrar los coeficientes  $A$  y  $B$  para cada caso. La suma “pesada” de los términos lineal y cuadrático en  $V$  es la responsable de generar un exponente en las curvas IV entre 1 y 2. Dichos ajustes se muestran en la figura 3-52 donde, para comprender la diferencia entre los estados HRS y LRS es necesario separar, en primer lugar, el efecto de la temperatura. Analizando la ecuación 12, se observa que ambos parámetros dependen de la temperatura. El  $A$  a través del  $\mu_p$ , donde se conoce que en los sistemas donde domina la conducción del tipo SCLC la movilidad está dominada por un proceso térmicamente activado [81]:

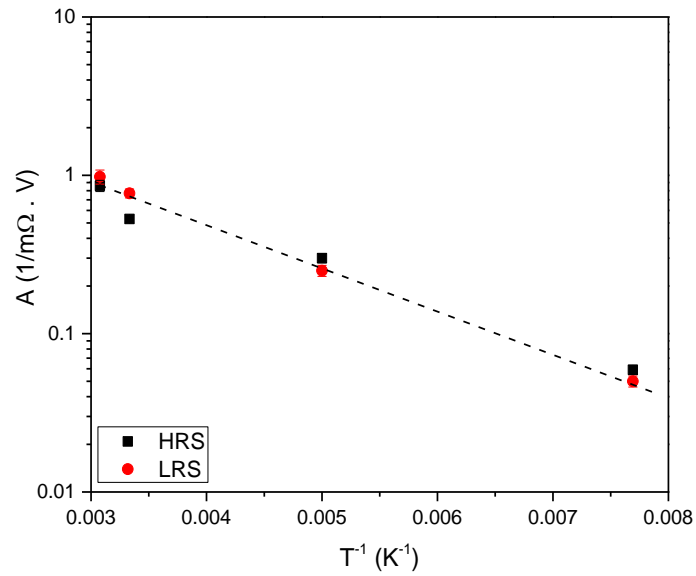
$$\mu_p(T) = \mu_0 e^{-\frac{\Delta}{k_b T}} \quad (13)$$

mientras que el  $B$  depende de la resistencia del LSCO que posee una relación no trivial con la temperatura, como es descrita en la sección de caracterización de la muestra de LSCO (figura 3-6).



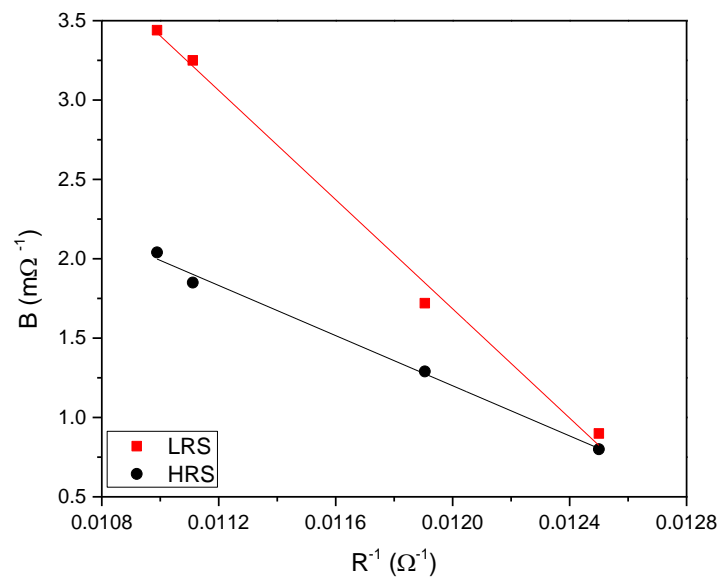
**Figura 3-52:** Izquierda (derecha): Curvas IV a distintas temperaturas para la muestra de Ag/LSCO ajustadas según la ecuación 11 para el estado HRS (LRS).

En la figura 3-53 se realizó el gráfico tipo Arrhenius para el coeficiente  $A$  de la ecuación 12 para ambos estados de la CR. Se observa una buena concordancia entre los datos obtenidos y la ecuación 13. Se resalta que ambos estados (LRS y HRS) parecerían responder a la misma curva, indicando que ambos poseen aproximadamente la misma energía de activación y, esencialmente, que la CR no afecta a este coeficiente.



**Figura 3-53:** Gráfico de Arrhenius para el coeficiente A de la ecuación 11. La línea punteada es una guía para la vista.

De esta manera, el corrimiento hacia mayores voltajes de las curvas IV a medida que se disminuye la temperatura mostrado en la figura 3-50 es explicado satisfactoriamente por la teoría SCLC [34]. Se debe a que para que se mantenga el valor de la corriente que circula por el óxido, el nivel de Fermi debe moverse más cerca de la banda de conducción del óxido, para lo cual es necesario aplicar mayores voltajes a medida que se disminuye la temperatura para cumplirlo.



**Figura 3-54:** Relación existente entre el coeficiente B de la ecuación 11 y la inversa de la resistencia medida a 4 terminales para las temperaturas estudiadas.

Como se ha mencionado, la resistencia del LSCO bulk posee una relación no trivial con la temperatura, es por eso que se buscó correlacionar el coeficiente  $B$  de la ecuación 12 con la resistencia del bulk a la temperatura que se realizó la curva IV, en lugar de tratar de buscar una forma funcional explícita.

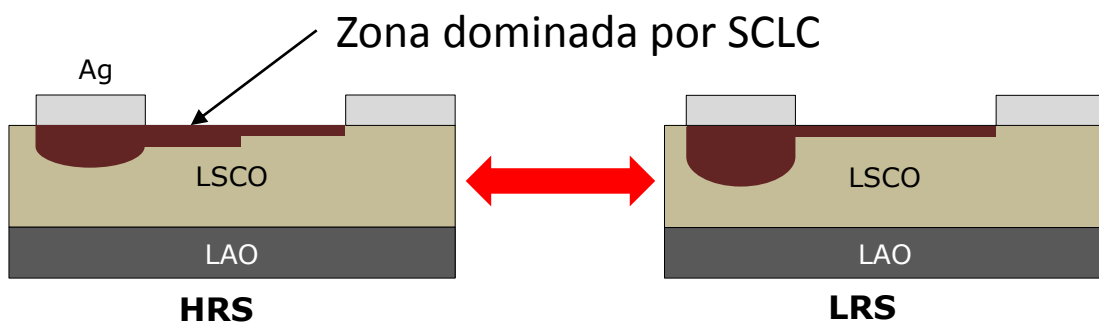
La figura 3-54 muestra la relación existente entre el  $B$  y la inversa de la resistencia del LSCO bulk. En la figura se observa una relación lineal para ambos estados de la CR, aunque, a diferencia del  $A$ , existe una clara diferencia entre los valores de la pendiente del LRS y el HRS. Teniendo en cuenta que la CR no parecería afectar a la conducción dominada por el mecanismo de SCLC, se deduce que todo el cambio de resistencia observado, tanto en los RSHL como en las curvas IV, proviene de la diferencia existente entre el  $B^{\text{HRS}}$  y el  $B^{\text{LRS}}$ . Adicionalmente, la existencia de un factor de proporcionalidad entre la resistencia del LSCO bulk y la resistencia que se encuentra en paralelo del proceso SCLC, podría implicar que el cambio que generan los pulsos eléctricos está asociada a un factor geométrico y no a las propiedades intrínsecas del material.

De esta manera, considerando los valores obtenidos de los ajustes realizados, es posible proponer un modelo “de juguete” que explica cómo afectan los pulsos eléctricos al sistema de Ag/LSCO. El modelo supone la existencia de 2 elementos en paralelo, uno dominado por el mecanismo de conducción del tipo SCLC, y no se ve afectado por los pulsos eléctricos. El otro que es el elemento memristivo, posee una relación lineal entre la corriente y el voltaje.

Un posible escenario se esquematiza en la figura 3-55 y es el siguiente: el electrodo de Ag, al tener un bajo potencial de oxidación [4], genera una zona de vacancias de oxígeno cerca de la interfase que favorece la localización de la carga, produciendo un mecanismo de conducción del tipo SCLC. Cuando se aplican pulsos de voltaje positivo, se repelen las vacancias de oxígeno, ya que están cargadas positivamente, y se desplazan, probablemente, en una zona cercana a la superficie. Los resultados de rayos X indican un crecimiento epitaxial del film y puede considerarse monocristalino, la superficie favorece la existencia de bordes de grano, debido al crecimiento del film en forma de columnas consecuencia de la técnica utilizada, por donde difundirían las vacancias de oxígeno. De esta manera se modifica la geometría de la resistencia en paralelo con la zona de SCLC, generando una resistencia equivalente más baja. En cambio, al aplicar pulsos negativos, se atraen a las vacancias hacia la zona del electrodo, cambiando la geometría de manera opuesta y subiendo la resistencia equivalente. Este modelo simple, también explica el

aumento observa del  $\alpha$  en función de la temperatura en los RSHL (figura 3-17), donde a una mayor temperatura se favorece la movilidad y, por ende, el cambio del factor geométrico generado por los pulsos eléctricos debiera ser mayor.

Resultados muy similares se obtuvieron en muestras de LPCMO con electrodos de Ag, donde los autores propusieron un modelo similar, compuesto por un elemento no lineal en paralelo con un elemento lineal que posee memoria [82], y también en muestras de  $\text{TiO}_2$ , con electrodos de Pt, donde se midió la función trabajo en la superficie del film luego de la aplicación de pulsos utilizando la técnica de "Kelvin Probe Force Microscopy" [83].



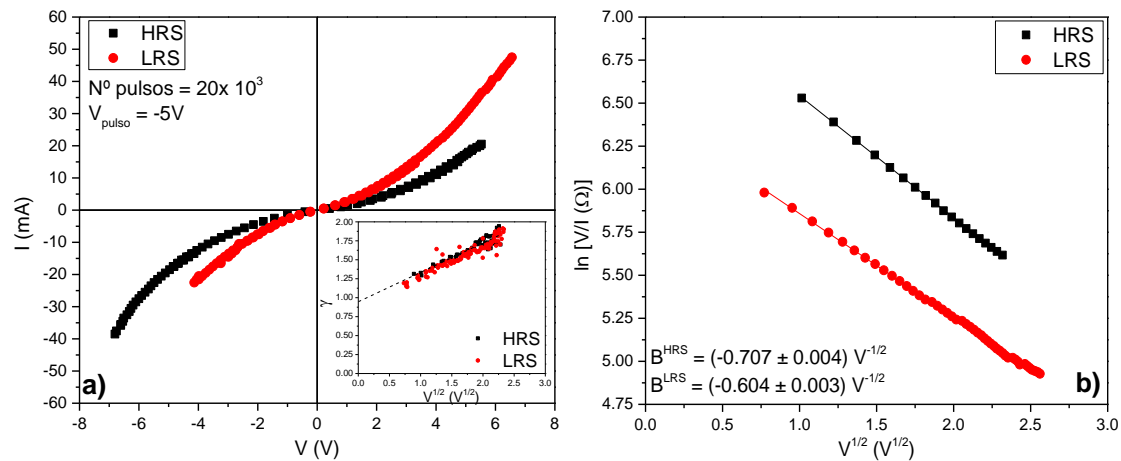
**Figura 3-55:** Representación del efecto de los pulsos eléctricos en la Interfase Ag/LSCO. El electrodo de Ag genera una zona de vacancias de oxígeno que favorece la conducción del tipo SCLC. Cuando se aplican los pulsos positivos, se repelen las vacancias, que son defectos cargados positivamente, cambiando la geometría de la resistencia que está en paralelo con la zona SCLC, y produciendo una disminución de la resistencia equivalente. Mientras que los pulsos negativos atraen las vacancias de oxígeno hacia el electrodo generando un área de mayor conducción a través del LSCO bulk, que posee una mayor resistencia.

De acuerdo con los resultados obtenidos del ajuste del parámetro  $B$ , lo que se observa es que existe un factor 2 entre las pendientes observadas de la figura 3-54, indicando que el cambio aproximado generado por los pulsos eléctricos es modificar la sección del filamento conductor en un 50%.

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> (YBCO)

Como ya se indicó en la sección “Características generales de la CR en muestras cerámicas”, las interfases de (Au,Pt)/YBCO requirieron la aplicación de trenes de pulsos para lograr una CR estable. Es por ello que el estudio del mecanismo de conducción en este sistema se realizó de manera distinta a los otros 2 estudiados. En este caso se procedió a aplicar un tren de pulsos de amplitud y número variable para conmutar el estado a temperatura ambiente, y luego se midió la resistencia de la interfase en función de la temperatura como es descripto en la sección “protocolos de medición” (figura 2-6). Adicionalmente, se completó el estudio realizando una curva IV a temperatura ambiente sin conmutar el estado de resistencia.

En la figura 3-56a se muestran las curvas IV para ambos estados de la CR (obtenidos aplicando una serie de  $20 \times 10^3$  pulsos de  $V_{\text{set}}$  de -5 V de amplitud). En primer lugar, se observa la no linealidad de ambos estados estudiados. Tras comprobar diferentes mecanismos de conducción posibles, la derivada logarítmica (mostrada en el inset de la figura 3-56a) indica que el mecanismo que mejor representa los datos obtenidos en ambos estados de la CR es la emisión termoiónica del Poole – Frenkel (PF). En este mecanismo la corriente está limitada por el bulk, aunque a diferencia del caso del SCLC, la limitación proviene de trampas dentro de la banda prohibida del óxido.



**Figura 3-56:** a) Curvas IV a temperatura ambiente para ambos estados de la CR en la interfase Au/YBCO. En el inset se muestra la derivada logarítmica, realizada según la ecuación 11 en función de  $V^{1/2}$ . b)  $\ln(V/I)$  vs.  $V^{1/2}$  para las curvas IV de la figura a).

La ecuación 4 (ver sección mecanismos de conducción en el capítulo "Introducción") que describe la corriente en el efecto PF puede reescribirse de la siguiente manera:

$$R = \frac{V}{I_{PF}} = A e^{\frac{E_t}{k_B T} - BV^{0.5}}, B = \frac{q^{1.5}}{k_B T (\pi \epsilon d)^{0.5}} \quad (14)$$

donde  $A$  es un coeficiente que está asociado a un factor geométrico, a la movilidad de los portadores y a la densidad de estados en la banda de conducción,  $E_t$  es la energía de ionización de los portadores de carga atrapados en las trampas ( $q\phi_t$  de la ecuación 4),  $\epsilon$  la constante dieléctrica del óxido y  $k_B$  la constante de Boltzmann.

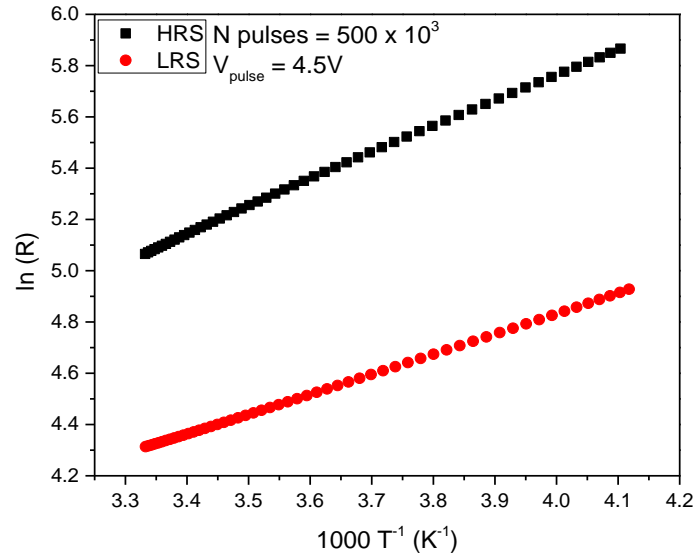
En la figura 3-56b se muestra cómo los datos de ambos estados de la CR muestran un muy buen acuerdo con el modelo de PF, indicando que este efecto es el que domina en la conducción eléctrica de este sistema. De la figura se obtiene un valor para el coeficiente  $B$  que puede ser utilizado para estimar la distancia característica  $d$  donde ocurre el efecto PF y donde cae la mayor parte de la tensión aplicada, asumiendo que el valor de la constante dieléctrica es similar a la del YBCO bulk, que es del orden de  $\epsilon \cong 200 \cdot 10^{-12}$  F/m. De los ajustes se obtiene un  $d^{HRS} \cong 1.5 \mu\text{m}$  y un  $d^{LRS} \cong 2 \mu\text{m}$ , mucho menores a la distancia típica entre electrodos ( $500 \mu\text{m}$ ). Resultado que concuerda con lo reportado en manganitas [45] y con la suposición del modelo de Rozenberg et al. [7], que consiste en asumir que el efecto de los pulsos se limita a un área cercana a la interfase.

La figura 3-57 muestra la dependencia con la temperatura de la resistencia de la interfase Au/YBCO para ambos estados de la CR graficados como  $\ln(R)$  vs.  $T^{-1}$  en el rango de temperaturas entre 240 K y 300 K. En la figura se observa una relación lineal, en concordancia con la ecuación 14, indicando que  $A$  es prácticamente independiente de la temperatura y que nos encontramos en el régimen óhmico  $\left(\frac{E_t}{k_B T} \gg BV^{0.5}\right)$ .

Una vez comprobado que los datos reproducen satisfactoriamente el modelo de PF, se buscó estudiar cuál es el efecto del voltaje aplicado y el número de pulsos por serie utilizado para generar la CR. Para ello se procedió a aplicar una serie de pulsos con un número fijo ( $N$ ) aumentando el voltaje ( $V_{\text{pulso}}$ ) de manera similar al protocolo utilizado en el experimento de fatiga eléctrica, con la diferencia que, entre

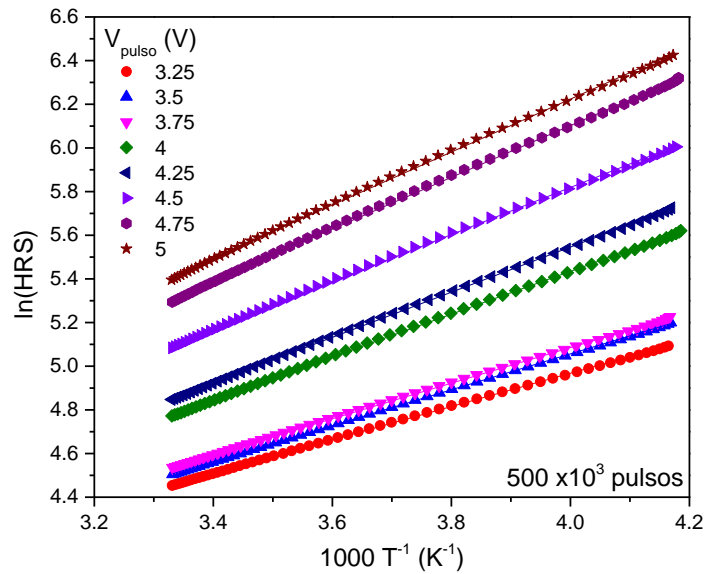


cada serie de pulsos, se realizó una medición de la resistencia remanente en función de la temperatura y se calculó el valor de  $A$  y  $E_t$  para cada caso.

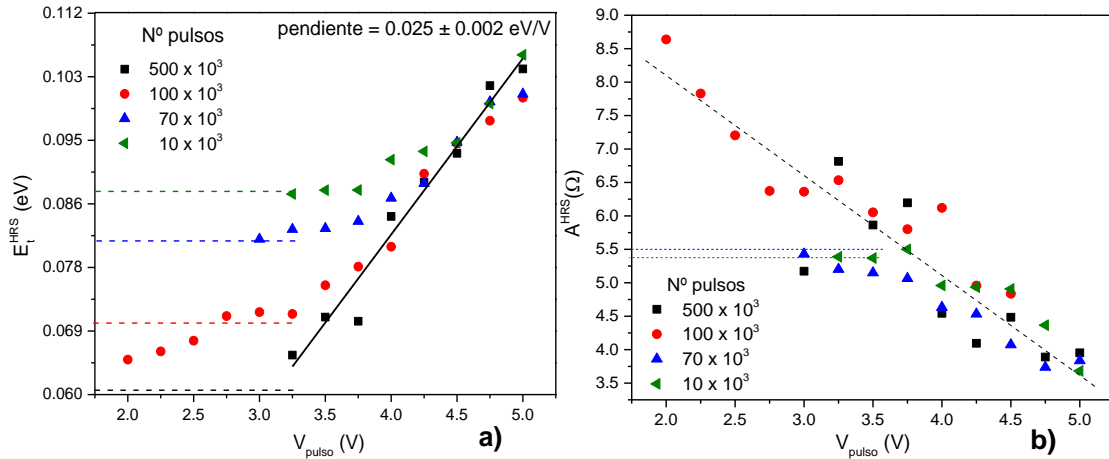


**Figura 3-57:**  $\ln(R)$  vs.  $T^{-1}$  para ambos estados obtenidos de la CR en la interfase Au/YBCO utilizando  $500 \times 10^3$  pulsos de reset de 4.5V.

La sensibilidad de HRS ( $T$ ) con el  $V_{\text{pulso}}$  puede observarse en la figura 3-58. Resultados similares fueron encontrados para todas las amplitudes y números de pulsos estudiados. Los valores extraídos de  $A$  y  $E_t$ , se presentan en la figura 3-59.



**Figura 3-58:**  $\ln(R)$  vs.  $T^{-1}$  para el estado HRS en la interfase Au/YBCO utilizando  $500 \times 10^3$  pulsos de reset de amplitud variable aplicados a temperatura ambiente.



**Figura 3-59:** a) Energía de las trampas del estado HRS en función del voltaje aplicado para cada número de pulsos por serie estudiado. b) Coeficiente  $A$  para el estado HRS en función del pulso aplicado para distintos números de pulsos por serie. Las líneas punteadas corresponden al valor del estado LRS que resultó ser independiente del  $V_{pulso}$  tanto para  $E_t$  como para  $a$ .

La dependencia de  $E_t$  con  $N$  y  $V_{pulso}$  se muestra en la figura 3-59a. Los valores de  $E_t$  obtenidos para todos los casos estudiados se encuentran entre 0.06 eV y 0.11 eV, validando la aproximación realizada de considerar la medición como en el régimen óhmico. Se observó también que tanto  $E_t$  como  $A$  prácticamente no dependen del voltaje a número de pulsos fijo para el estado LRS, indicando que, dentro de cada serie de mediciones realizadas a  $N$  fijo, el estado LRS que se alcanza luego de cada operación de set, es aproximadamente el mismo. Se nota además que los valores de  $E_t$  en el estado LRS entre los distintos  $N$  aplicados disminuyen a medida que se aumenta el  $N$  utilizado por serie. Esto se debe a que la operación de set se realizó con el mismo número de pulsos que se utilizó para la operación de reset, generando que el estado base, que se definió como el LRS, resultó distinto para cada  $N$  utilizado.

Estudiando el estado HRS, se observa que en la región de voltajes bajos  $V_{pulso} < V_c(N)$ ,  $E_t$  es prácticamente independiente del voltaje aplicado y muy cercano al valor obtenido de  $E_t$  para el estado LRS, con el mismo número de pulsos aplicado. Y cuando  $V_{pulso} > V_c$ ,  $E_t$  aumenta linealmente con  $V_{pulso}$  con una pendiente igual a 0.025 eV/V y pasa a ser poco dependiente del valor de  $N$  utilizado.

$A^{HRS}$  en función del  $V_{pulso}$  para distintos valores de  $N$  se muestra en la figura 3-59b. Más allá del ruido observado, al igual que el caso de  $E_t$ , se observan dos regiones, una independiente del voltaje para  $V_{pulso} < V_c(N)$ , donde el valor de  $A$  es similar al valor de  $A$  para el estado LRS del  $N$  utilizado. Para  $V_{pulso} > V_c(N)$  se

observa otra región donde A decrece linealmente con el  $V_{\text{pulso}}$ , independientemente del N.

Como nuestros resultados indican que el mecanismo de conducción principal a través de las interfases estudiadas en Au/YBCO es la emisión del tipo PF, es necesario considerar que las propiedades de transporte están dominadas por una zona de trampas ubicadas en una región cercana a la interfase. En este sentido es que la parte del YBCO que se encuentra en esta zona no puede estar en un estado metálico, incluso a temperatura ambiente y en el estado LRS, lo que indica que la densidad de vacancias de oxígeno ( $\delta$ ) promedio debe estar comprendida entre 0.7 y 1 [39]. Para estos valores de  $\delta$ , el YBCO no es superconductor y existe un amplio rango de resistividades reportadas que van desde los 4 a los 4000 m $\Omega$  cm [40] [84].

Como las vacancias de oxígeno pueden ser consideradas como trampas cargadas positivamente, van a tender a capturar electrones. En este caso, el incremento de  $E_t$  con el aumento del  $V_{\text{pulso}}$  podría indicar que los oxígenos no son removidos uniformemente de la red cristalina del YBCO, sino en una manera correlacionada, aumentando el tamaño de las zonas sin oxígenos, probablemente debido a que el campo eléctrico local es más grande en dichas zonas, ya que son más resistivas. Como será discutido más adelante, la disminución del A con los pulsos aplicados puede relacionarse con un incremento de la sección de un filamento de baja conductividad en el estado HRS.

Por otro lado, las vacancias de oxígeno introducen desorden en el material y se ha mostrado que la conducción eléctrica del YBCO en esta región de contenidos de oxígenos está dominada por el mecanismo conocido como "Variable Range Hopping" (VRH) en dos dimensiones [40] [84]. Al mismo tiempo, podríamos considerar que parte o la totalidad de los portadores de carga pueden ser atrapados por las vacancias de oxígeno, limitando su número e introduciendo una energía de ionización ( $E_t$ ) así como las características no lineales de la emisión PF. Dentro de esta imagen, la conductividad ( $\sigma$ ) en el mecanismo 2D-VRH puede ser expresada como [85]:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/3}} \quad (15)$$

donde  $T_0$  es un parámetro relacionado con la longitud de localización y la densidad de estados en la energía de Fermi y

$$\sigma_0 = \frac{nq^2 v_{ph} l^2}{k_B T} \quad (16)$$

con  $n$  la densidad de portadores,  $q$  la carga del electrón,  $v_{ph}$  una frecuencia característica del salto asistido por fonones y  $l$  la distancia de los saltos.

Si los portadores disponibles son sólo aquellos que fueron ionizados ( $n_i$ ), correspondiendo al caso donde la densidad de trampas  $n_t \geq n$ , entonces  $n_i = n_t e^{-E_t/k_B T}$ . De esta manera, la resistencia de la interfase puede reescribirse como:

$$R = \frac{d n \rho_0^{YBCO}}{S n_t} e^{\left[ \left( \frac{T_0}{T} \right)^{1/3} + \frac{E_t}{k_B T} - BV^{0.5} \right]} \quad (17)$$

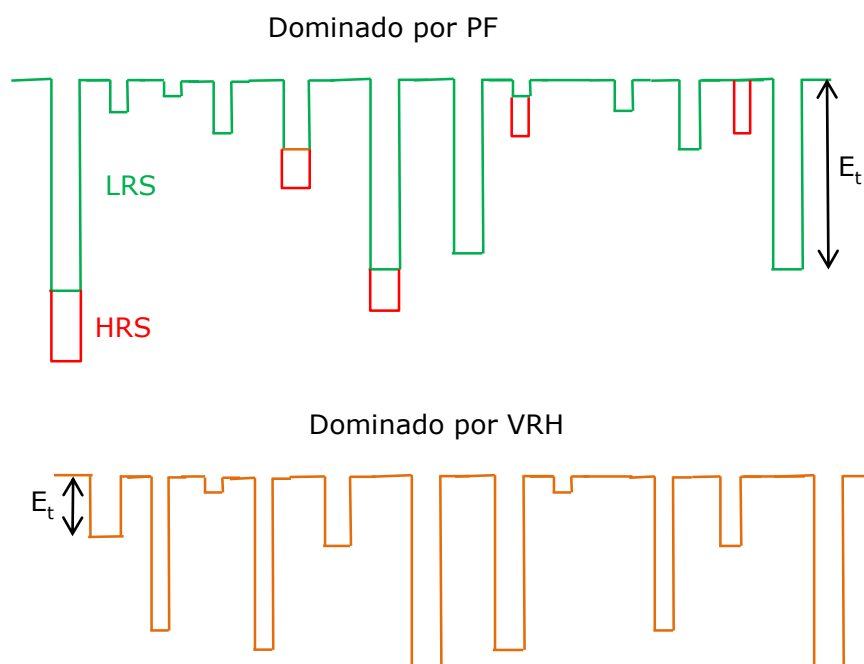
donde  $S$  es el área de conducción,  $\rho_0^{YBCO}$  la inversa del factor pre exponencial del modelo 2D-VRH para el YBCO sin la influencia de las trampas. De hecho, como el desorden que produce la conducción VRH está asociado con las trampas de vacancias de oxígeno que generan la emisión PF, ambos mecanismos de conducción pueden coexistir o dominar dependiendo del rango de temperaturas explorado.

Como se establece en la ecuación 17, el VRH debería ser el mecanismo dominante para temperaturas  $T > T_L$  con  $T_L = \left( \left( \frac{E_t}{k_B} \right)^3 / T_0 \right)^{0.5}$ , mientras que para  $T < T_L$  la conducción debería ser del tipo PF. De la misma manera, los efectos no lineales deberían observarse para voltajes  $V \gtrsim 0.1 (E_t/B k_B T)^2$  en el caso de PF, mientras que para el régimen dominado por el VRH deberían notarse en la región de bajas temperaturas donde  $T \lesssim \frac{q^{9/4} V^{3/4}}{k_B^{3/2} T_0^{1/2} (\pi \epsilon d)^{3/4}}$ .

En otras palabras, dependiendo del grado de desorden, del nivel de energía de las trampas y de la temperatura, un YBCO con poco contenido de oxígeno puede presentar intrínsecamente, un régimen VRH o PF y características no lineales en las IV. De hecho, este resultado fue reportado previamente [84] para  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  (aunque no interpretado), donde las propiedades de transporte eléctrico, medidas en la configuración de cuatro terminales entre 40 K y 300 K, se pudieron describir correctamente por un mecanismo de conducción 2D-VRH, mostrando un régimen no

lineal en la zona de bajas temperaturas. Sin embargo, nuestros resultados entre 240 K y 300 K, indican que las interfases estudiadas presentarían trampas más profundas o menos desordenadas que un YBCO con  $\delta \sim 1$ , favoreciendo una conducción del tipo PF.

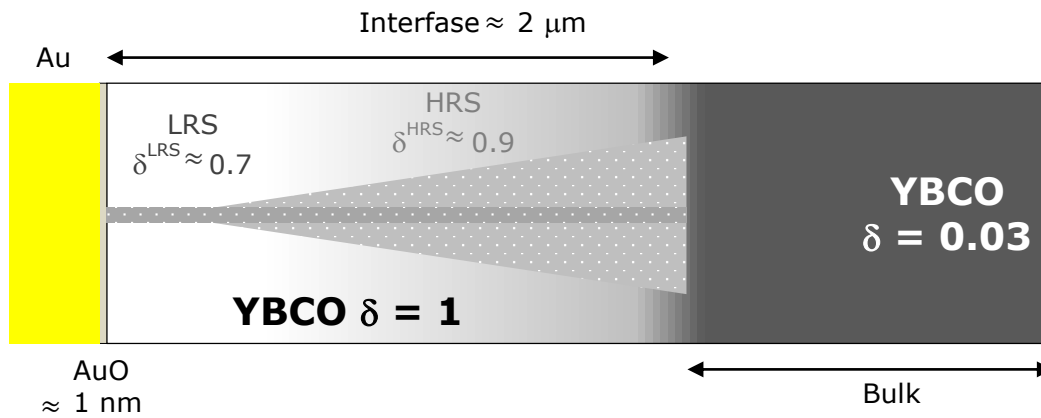
Este resultado puede estar relacionado con la correlación mencionada en la distribución de vacancias de oxígeno, que incrementaría el valor de energía de las trampas, sin aumentar el grado del desorden, como lo haría una distribución aleatoria. Un esquema de estos posibles escenarios se muestra en la figura 3-60.



**Figura 3-60:** Representación esquemática de una posible distribución espacial desordenada de trampas profundas sumadas al desorden existente en el YBCO desoxigenado (donde domina el PF) y trampas superficiales (donde domina el VRH). El efecto de los pulsos eléctricos de "reset" (marcado con color rojo) es el de modificar la profundidad de las trampas de PF sin afectar su distribución.

La mencionada baja conductividad de la muestra de YBCO en contacto con los electrodos de Au puede ser consecuencia de una mayor energía de oxidación de Au comparada con el YBCO. Un posible escenario se esquematiza en la figura 3-61 y consiste en que el Au quita los oxígenos de una zona cercana dentro del YBCO, generando un potencial desordenado y trampas para los portadores de carga. Si asumimos que este YBCO que se encuentra en la zona de la interfase posee una densidad de vacancias de  $\delta \sim 0.7$  a 1 por celda unidad ( $n_t \sim 6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ), de entonces las resistividades  $\rho_0^{\text{YBCO}}$  de los estados LRS y HRS serían aproximadamente

4 m $\Omega$ .cm y 4000 m $\Omega$ .cm, respectivamente. El área de conducción  $S$  puede ser estimada utilizando la ecuación 17 y las mediciones a bajos voltajes a temperatura ambiente. Los valores obtenidos son los siguientes:  $S^{LRS} \sim 1 \times 1 \mu\text{m}^2$  y  $S^{HRS} \sim 100 \times 100 \mu\text{m}^2$ , indicando la naturaleza filamentaria del área modificada por los pulsos de la CR. El aumento de  $S^{HRS}$ , probablemente relacionado con la dinámica dispersiva de la difusión de oxígenos, determina la disminución del parámetro  $A$  con los pulsos aplicados (ver figura 3-59b), aunque  $\rho_0^{YBCO}$  aumente al aumentar el  $\delta$ . De esta manera, como los pulsos eléctricos afectan la energía efectiva de las trampas y su efecto disminuye al aumentar la temperatura, se puede entender la disminución del  $A$  observada en los estudios de RSHL en función de la temperatura y su diferencia con los sistemas de LSCO y LSMO (ver figura 3-17).



**Figura 3-61:** Diagrama de la Interfase Au/YBCO. Una capa delgada de AuO captura oxígenos y genera un volumen de  $100 \times 100 \times 2 \mu\text{m}^3$  con una distribución aleatoria de vacancias de oxígeno, aunque pueden existir zonas donde se acumulan las vacancias (trampas), marcadas con círculos blancos. Luego de los pulsos de reset, debido a la migración de vacancias de oxígeno, se forma un filamento conductor de aproximadamente  $1 \times 1 \times 2 \mu\text{m}^3$  correspondiente al estado LRS. Los valores tanto de la densidad de vacancias como del volumen de los filamentos son estimados acorde a un escenario posible (no el único) compatible con los resultados obtenidos. En el proceso de set, los oxígenos son removidos del filamento generando el estado HRS, que corresponde a un filamento más grueso pero de menor resistividad, probablemente con forma cónica, como fue observado en  $\text{TiO}_2$  [18].



## Conclusiones

A lo largo de la Tesis se estudiaron las características principales de la conmutación resistiva en 3 sistemas compuestos por una juntura metal/óxido complejo: (Au,Pt)/YBCO (cerámico), Ag/LSMO (cerámico) y Ag/LSCO (capa delgada).

En primer lugar se caracterizaron en detalle las propiedades de la capa delgada de LSCO. Se utilizaron varias técnicas complementarias como rayos X (en 2 geometrías distintas), magnetización y estudios de transporte eléctrico, concluyendo que la muestra es de excelente calidad. La influencia del sustrato resultó ser mínima, y si bien se observa que existe una parte pequeña del film tensionada, la mayoría de sus propiedades son muy similares a las del bulk cerámico (que también se sinterizó para la presente tesis). Adicionalmente, para esta muestra se comprobó la existencia del efecto de CR (que hasta la fecha, no había sido reportado).

Estudiando los RSHL se pudo establecer una relación entre los voltajes críticos ( $V_{set}$  y  $V_{reset}$ ) y la temperatura. Luego se profundizó en la comprensión de la CR complementando dicha relación con las curvas IV realizadas a un rango de voltajes mayor. Como resultado principal en esta sección podemos indicar que independientemente de la temperatura a la que se realiza la CR, lo que se genera es siempre el mismo cambio en el sistema y las variaciones que se observan en la CR en función de la temperatura son simplemente la diferencias de la respuesta de los estados LRS y HRS con la temperatura (como por ejemplo, se crea y se destruye un mismo filamento (o similar) y el cambio de  $\alpha$  que se observa en función de la temperatura es la diferencia de la relación del HRS y LRS con la misma). Este resultado fue parcialmente publicado en [27].

Los estudios de relajaciones temporales arrojaron resultados muy interesantes, ya que se encontró que la evolución temporal de los estados de resistencia obtenidos luego de la aplicación de los pulsos de voltaje sigue una ley exponencial estirada con un exponente  $n = 0.5$ , independientemente de la temperatura y de la potencia aplicada. Llamativamente, se observó que el tiempo característico aumenta con la temperatura y con la potencia aplicada. Este resultado se pudo interpretar asociando al mecanismo de relajación con la difusión de las vacancias de oxígeno a lo largo de una superficie de trampas (principalmente bordes



de grano) cuya densidad efectiva debiera disminuir con de la temperatura. Estos resultados fueron publicados en [65] y [86].

Los estudios de repetitividad mostraron la fiabilidad de estos sistemas como dispositivos de memoria propiamente dichos. En primer lugar se comprobó, como predecía el modelo propuesto por Rozenberg et al. [7], que aplicar pulsos de igual amplitud y polaridad opuesta implica una deriva en los valores de resistencia obtenidos y, en consecuencia, la falla de la memoria. Este problema fue resuelto con un protocolo de escritura/borrado inteligente, utilizando un lazo de realimentación en el que se superaron las 3000 conmutaciones consecutivas en la muestra de YBCO.

Estudiar la acumulación de pulsos idénticos y el análogo eléctrico a la fatiga ayudó a estimar la sensibilidad de la CR al voltaje aplicado y al número de pulsos utilizado por serie. Se mostró que si uno define un umbral arbitrario ( $\alpha \geq \alpha_0$ ), éste puede ser asociado a un criterio de falla, usualmente definido en pruebas de fatiga mecánica en metales. Utilizando este equivalente entre tensión eléctrica y mecánica, fue posible construir curvas de Wöhler que proveen una relación entre la tensión aplicada (y el número de pulsos por serie) con la amplitud de la CR. Este resultado puede ser extendido a varias temperaturas. Se puso así en evidencia la similitud entre la física de propagación de fracturas en ensayos mecánicos y la difusión asistida por campo eléctrico de las vacancias de oxígeno en óxidos complejos. Esta relación puede ser utilizada como base para mejorar el lazo de realimentación utilizado en las experiencias de repetitividad para optimizar el funcionamiento de los dispositivos. Estos resultados fueron publicados en [87].

Finalmente, estudiando la respuesta dinámica del sistema, se encontró una diferencia cualitativa entre la muestra de Au/YBCO y las otras 2, que explica satisfactoriamente las diferencias cualitativas observadas en la relación de la amplitud relativa de la CR en función la temperatura (figura 3-17). Las mediciones de transporte eléctrico realizadas en Au/YBCO, complementadas con mediciones de la resistencia de la interfase en función de la temperatura muestran una conducción eléctrica dominada por la emisión del tipo Poole – Frenkel. Debido a que este mecanismo es una limitación en bulk, inferimos que existe una región cercana a la interfase ( $1 - 2 \mu\text{m}$ ) donde el YBCO se encuentra desoxigenado, favoreciendo la existencia de trampas profundas. La energía de estas trampas ( $E_t$ ) puede ser incrementada linealmente aumentando la amplitud de los pulsos de voltaje aplicado. Este resultado puede ser interpretado como un indicio de que la migración de vacancias de oxígenos no es producida al azar, sino que de manera correlacionada. El número de pulsos aplicados produce menos cambios en  $E_t$ , resultado que está de

acuerdo con lo encontrado en la sección de fatiga. También proponemos una descripción simple del transporte para la zona de YBCO que se encuentra desoxigenada, donde los portadores, en presencia de un potencial desordenado, pueden ser atrapados por las vacancias de oxígeno, generando una emisión del tipo PF o un mecanismo de conducción del tipo VRH (con o sin efectos no lineales) según el rango de temperaturas y voltajes explorado. Adicionalmente, se estimó el área de conducción para ambos estados de la CR, indicando la naturaleza filamentaria de la zona influida por pulsos eléctricos. Resultado que concuerda, expande, lo encontrado en los estudios de los RSHL en función de la temperatura.

Las mediciones de curvas IV realizadas en Ag/LSCO en función de la temperatura indican que este sistema está compuesto por 2 elementos conectados en paralelo. El primero, dominado por el mecanismo de conducción de SCLC, aporta la no linealidad observada, y no se ve afectado por la aplicación de los pulsos eléctricos. El segundo elemento, posee una relación lineal entre la corriente y el voltaje y se ve fuertemente afectado por los pulsos eléctricos, de manera tal que provee la componente memristiva. La relación lineal entre este elemento y la resistencia, para todas las temperaturas estudiadas, podría indicar que el cambio producido por los pulsos eléctricos está asociado a un factor geométrico y no a una propiedad intrínseca del material.

## Perspectivas

Si bien se cumplieron muchos de los objetivos propuestos, todavía quedan muchos interrogantes por contestar. Sería esperable que estudiando las siguientes características se logre controlar en forma adecuada la conmutación resistiva para poder obtener dispositivos de altas prestaciones y generar modelos más precisos sobre el cambio generado en los materiales por los pulsos eléctricos aplicados.

- Como se ha mostrado a lo largo de la Tesis, nuestros resultados indicaron que la CR está relacionada a la creación/destrucción de filamentos conductores en una zona cercana a la interfase. Para comprobar dicha hipótesis sería necesario extender los estudios realizados a técnicas de visualización *in situ*, como por ejemplo microscopias de alta resolución (HRTEM), o técnicas espectroscópicas que posean resoluciones en tamaños menores al  $\mu\text{m}$  (XANES o XAS,

que son técnicas de absorción de rayos X y brindan información de los estados de oxidación en que se encuentran las muestras).

- Debido a que la CR está asociada con la migración de vacancias de oxígeno, también resulta muy interesante estudiar los mismos sistemas, utilizando óxidos con distinto contenido de oxígeno.
- Otro estudio que podría arrojar resultados interesantes, es analizar la diferencia (si es que la hubiese) entre la CR en un mismo sistema cambiando drásticamente las dimensiones características, es decir el bulk y en capa delgada. Con el objetivo de avanzar hacia una memoria comercial, realizar este tipo de estudios es fundamental para poder optimizar su funcionamiento.
- Debido a que, se encontró que el efecto de la CR se encuentra dentro de una zona de bulk cerca de la interfase, este tipo de memorias serían ideales en ambientes hostiles (especialmente radiactivos), ya que no deberían verse afectadas por la creación de defectos creados por el ambiente. Es por ello que estudios pertinentes sobre los efectos de la radiación o cambios abruptos de temperatura son necesarios confirmar dichas hipótesis.
- Adicionalmente, resulta muy interesante estudiar sistemas en donde exista efecto de magnetorresistencia (como el LSMO o el LSCO) y explorar la posibilidad de una memoria híbrida entre la MRAM y la RRAM. Combinando las ventajas de ambos sistemas podría abrir un nuevo abanico de posibilidades tecnológicas.
- De acuerdo a los resultados obtenidos, resulta muy interesante verificar, utilizando alguna técnica de observación directa como podría ser el XPS (denominada por las siglas de su nombre en inglés: X-ray photoelectron spectroscopy), que el contacto de un metal como Au o Pt producen una desoxigenación local del YBCO (como el Ag en el LSMO y LSCO) como indican las mediciones de transporte eléctrico.



# Bibliografía

- [1] G. I. Meijer, "Materials science. Who wins the nonvolatile memory race?" *Science (New York, N.Y.)*, vol. 319, nº 5870, pp. 1625-6, 2008.
- [2] ITRS, The International Technology Roadmap for Semiconductors, 2013.
- [3] A. Sawa, "Resistive switching in transition metal oxides" *Materials today*, vol. 11, nº 6, pp. 28-36, 2008.
- [4] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov y K. Szot, "Redox-Based Resistive Switching Memories - Nanoionic Mechanisms, Prospects, and Challenges" *Advanced Materials*, vol. 21, nº 25-26, pp. 2632-2663, 2009.
- [5] I. Baek, M. Lee, S. Sco, M. Lee, D. Seo, D.-S. Suh, J. Park, S. Park, H. Kim, I. Yoo, U.-I. Chung y J. Moon, "Highly scalable non-volatile resistive memory using simple binary oxide driven by asymmetric unipolar voltage pulses" *IEDM Technical Digest. IEEE International Electron Devices Meeting*, pp. 587-590, 2004.
- [6] S. Tsui, A. Baikarov, J. Cmaidalka, Y. Y. Sun, Y. Q. Wang, Y. Y. Xue, C. W. Chu, L. Chen y a. J. Jacobson, "Field-induced resistive switching in metal-oxide interfaces" *Applied Physics Letters*, vol. 85, nº 2, p. 317, 2004.
- [7] M. J. Rozenberg, M. J. Sánchez, R. Weht, C. Acha, F. Gomez-Marlasca y P. Levy, "Mechanism for bipolar resistive switching in transition-metal oxides" *Physical Review B*, vol. 81, nº 11, p. 115101, 2010.
- [8] Y. Nian, J. Strozier, N. Wu, X. Chen y A. Ignatiev, "Evidence for an Oxygen Diffusion Model for the Electric Pulse Induced Resistance Change Effect in Transition-Metal Oxides" *Physical Review Letters*, vol. 98, nº 14, p. 146403, 2007.
- [9] D. S. Shang, J. R. Sun, L. Shi, J. Wang, Z. H. Wang y B. G. Shen, "Electronic transport and colossal electroresistance in SrTiO<sub>3</sub>:Nb-based

Schottky junctions" *Applied Physics Letters*, vol. 94, nº 5, p. 052105, 2009.

- [10] R. Muenstermann, T. Menke, R. Dittmann y R. Waser, "Coexistence of filamentary and homogeneous resistive switching in Fe-doped  $\text{SrTiO}_3$  thin-film memristive devices" *Advanced materials*, vol. 22, nº 43, pp. 4819-22, 2010.
- [11] C. Lenser, A. Kuzmin, J. Purans, A. Kalinko, R. Waser y R. Dittmann, "Probing the oxygen vacancy distribution in resistive switching Fe- $\text{SrTiO}_3$  metal-insulator-metal-structures by micro-x ray absorption near-edge structure" *Journal of Applied Physics*, vol. 111, nº 7, p. 076101, 2012.
- [12] C. Acha, "Electric pulse-induced resistive switching in ceramic interfaces" *Physica B: Condensed Matter*, vol. 404, nº 18, pp. 2746-2748, 2009.
- [13] C. Acha y M. J. Rozenberg, "Non-volatile resistive switching in the dielectric superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ " *Journal of physics: Condensed matter*, vol. 21, nº 4, p. 045702, 2009.
- [14] A. Plecenik, M. Tomasek, T. Plecenik, M. Truchly, J. Noskovic, M. Zahoran, T. Roch, M. Belogolovskii, M. Spankova, S. Chromik y P. Kus, "Studies of resistance switching effects in metal/  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  interface junctions" *Applied Surface Science*, vol. 256, nº 18, pp. 5684-5687, 2010.
- [15] I. Valov, R. Waser, J. R. Jameson y M. N. Kozicki, "Electrochemical metallization memories-fundamentals, applications, prospects" *Nanotechnology*, vol. 22, nº 28, p. 289502, 2011.
- [16] K. Fujiwara, T. Nemoto, M. J. Rozenberg, Y. Nakamura y H. Takagi, "Resistance Switching and Formation of a Conductive Bridge in Metal/Binary Oxide/Metal Structure for Memory Devices" *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 47, nº 8, pp. 6266-6271, 2008.
- [17] S. H. Chang, S. C. Chae, S. B. Lee, C. Liu, T. W. Noh, J. S. Lee, B. Kahng, J. H. Jang, M. Y. Kim, D.-W. Kim y C. U. Jung, "Effects of heat dissipation on unipolar resistance switching in Pt/NiO/Pt capacitors" *Applied Physics Letters*, vol. 92, nº 18, p. 183507, 2008.

- [18] D.-H. Kwon, K. M. Kim, J. H. Jang, J. M. Jeon, M. H. Lee, G. H. Kim, X.-S. Li, G.-S. Park, B. Lee, S. Han, M. Kim y C. S. Hwang, "Atomic structure of conducting nanofilaments in TiO<sub>2</sub> resistive switching memory" *Nature nanotechnology*, vol. 5, nº 2, pp. 148-53, 2010.
- [19] R. Zazpe, M. Ungureanu, F. Golmar, P. Stoliar, R. Llopis, F. Casanova, D. F. Pickup, C. Rogero y L. E. Hueso, "Resistive switching dependence on atomic layer deposition parameters in HfO<sub>2</sub>-based memory devices" *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 2, p. 3204, 2014.
- [20] K. M. Kim, D. S. Jeong y C. S. Hwang, "Nanofilamentary resistive switching in binary oxide system; a review on the present status and outlook" *Nanotechnology*, vol. 22, nº 25, p. 254002, 2011.
- [21] K. J. Yoon, M. H. Lee, G. H. Kim, S. J. Song, J. Y. Seok, S. Han, J. H. Yoon, K. M. Kim y C. S. Hwang, "Memristive tri-stable resistive switching at ruptured conducting filaments of a Pt/TiO<sub>2</sub>/Pt cell" *Nanotechnology*, vol. 23, nº 18, p. 185202, 2012.
- [22] R. Waser y M. Aono, "Nanoionics-based resistive switching memories" *Nature materials*, vol. 6, nº 11, pp. 833-40, 2007.
- [23] H. Sim, H. Choi, D. Lee, M. Chang, D. Choi, Y. Son, E. H. Lee, W. Kim, Y. Park, I. K. Yoo y H. Hwang, "Excellent resistance switching characteristics of Pt/SrTiO<sub>3</sub> schottky junction for multi-bit nonvolatile memory application" de *Technical Digest - International Electron Devices Meeting, IEDM*, Washington DC, 2005.
- [24] A. Sawa, T. Fujii, M. Kawasaki y Y. Tokura, "Hysteretic current/voltage characteristics and resistance switching at a rectifying Ti/Pr<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> interface" *Applied Physics Letters*, vol. 85, nº 18, p. 4073, 2004.
- [25] M. Salamon y M. Jaime, "The physics of manganites: Structure and transport" *Reviews of Modern Physics*, vol. 73, nº 3, pp. 583-628, 2001.
- [26] T. Becker, C. Streng, Y. Luo, V. Moshnyaga, B. Damaschke, N. Shannon y K. Samwer, "Intrinsic Inhomogeneities in Manganite Thin

Films Investigated with Scanning Tunneling Spectroscopy" *Physical Review Letters*, vol. 89, nº 23, p. 237203, 2002.

- [27] A. Schulman y C. Acha, "Resistive switching effects on the spatial distribution of phases in metal-complex oxide interfaces" *Physica B: Condensed Matter*, vol. 407, p. 3147, 2012.
- [28] N. Ghenzi, M. J. Sánchez, F. Gomez-Marlasca, P. Levy y M. J. Rozenberg, "Hysteresis switching loops in Ag-manganite memristive interfaces" *Journal of Applied Physics*, vol. 107, nº 9, p. 093719, 2010.
- [29] S. Tsui, C. Salvo y M. Lopez, "Suppression of multi-level bipolar resistive switching in Ag/Pr<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> interfaces at low temperatures" *Journal of Applied Physics*, vol. 112, nº 11, p. 114511, 2012.
- [30] M. Quintero, P. Levy, A. G. Leyva y M. J. Rozenberg, "Mechanism of Electric-Pulse-Induced Resistance Switching in Manganites" *Physical Review B*, vol. 98, p. 116601, 2007.
- [31] P. Stoliar, M. J. Sánchez, G. Patterson y P. I. Fierrens, "Thermal effects on the switching kinetics of silver/manganite memristive systems" *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 47, p. 435304, 2014.
- [32] S. Sze y K. Ng, *Physics of semiconductor Devices*, wiley, 2007.
- [33] F.-C. Chiu, "A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films" *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2014, p. 1, 2013.
- [34] P. Mark y W. Helfrich, "Space-Charge-Limited Currents in Organic Crystals" *Journal of Applied Physics*, vol. 33, nº 1, p. 205, 1962.
- [35] A. Plecenik, M. Grajcar, P. Seidel, S. Takács, A. Matthes, M. Zuzcak y S. Benacka, "Influence of bias voltage history on conductance properties of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>/normal metal junctions" *Physica C*, vol. 301, p. 234, 1998.
- [36] J. Jorgensen, B. Veal, A. Paulikas, L. Nowicki, G. Crabtree, H. Claus y W. Kwok, "Structural properties of oxygen-deficient YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>" *Physical Review B*, vol. 41, nº 4, pp. 1863-1877, 1990.



- [37] M. D. Vázquez-Navarro, "A thermogravimetric study of oxygen diffusion in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ " Tesis doctoral, Univeridad de Cambridge, 1998.
- [38] P. P. Freitas, C. C. Tsuei y T. S. Plaskett, "Thermodynamic fluctuations in the superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ : Evidence for three-dimensional superconductivity" *Physical Review B*, vol. 36, p. 833, 1987.
- [39] B. Wuyts, V. Moshchalkov y Y. Bruynseraede, "Resistivity and Hall effect of metallic oxygen-deficient  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  films in the normal state" *Physical review B*, vol. 53, nº 14, pp. 9418-9432, 1996.
- [40] F. P. Milliken, T. Doderer, R. H. Koch y C. C. Tsuei, "Transport in insulating  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ " *Physical Review B*, vol. 62, p. 9143, 2000.
- [41] M. Bowen, M. Bibes, A. Barthélémy, J. P. Contour, A. Anane, Y. Lemaître y A. Fert, "Nearly total spin polarization in  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  from tunneling experiments" *Applied. Physics Letters*, vol. 82, p. 233, 2003.
- [42] E. Dagotto, T. Hotta y A. Moreo, "Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation" *Physics Reports*, vol. 344, nº 1-3, pp. 1-153, 2001.
- [43] S. Q. Liu, N. J. Wu y A. Ignatiev, "Electric-pulse-induced reversible resistance change effect in magnetoresistive films" *Applied Physics Letters*, vol. 76, nº 19, p. 2749, 2000.
- [44] A. Baikalov, Y. Q. Wang, B. Shen, B. Lorenz, S. Tsui, Y. Y. Sun, Y. Y. Xue y C. W. Chu, "Field-driven hysteretic and reversible resistive switch at the  $\text{Ag}/\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  interface" *Applied Physics Letters*, vol. 83, nº 5, p. 957, 2003.
- [45] X. Chen, N. J. Wu, J. Strozier y a. Ignatiev, "Direct resistance profile for an electrical pulse induced resistance change device" *Applied Physics Letters*, vol. 87, nº 23, p. 233506, 2005.
- [46] X. Chen, N. Wu, J. Strozier y A. Ignatiev, "Spatially extended nature of resistive switching in perovskite oxide thin films" *Applied Physics Letters*, vol. 89, nº 6, p. 063507, 2006.

- [47] M. Quintero, A. G. Leyva y P. Levy, "Simultaneous electric and magnetic field induced nonvolatile memory" *Applied Physics Letters*, vol. 86, p. 242102, 2005.
- [48] C. Moreno, C. Munuera y S. Valencia, "Reversible resistive switching and multilevel recording in  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  thin films for low cost nonvolatile memories" *Nano letters*, pp. 1-9, 2010.
- [49] R. Caciuffo, D. Rinaldi, G. Barucca, J. Mira, J. Rivas, M. Señaris-Rodríguez, P. Radaelli, D. Fiorani y J. Goodenough, "Structural details and magnetic order of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $x \sim 0.3$ )" *Physical Review B*, vol. 59, nº 2, pp. 1068-1078, 1999.
- [50] H. M. Aarbogh, J. Wu, L. Wang, H. Zheng, J. F. Mitchell y C. Leighton, "Magnetic and electronic properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  single crystals across the percolation metal-insulator transition" *Physical Review B*, vol. 74, p. 134408, 2006.
- [51] M. Kriener, C. Zobel, A. Reichl, J. Baier, M. Cwik, K. Berggold, H. Kierspel, O. Zabara y T. Lorentz, "Structure, magnetization and resistivity of  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$  ( $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}$  and  $\text{Ba}$ )" *Physical Review B*, vol. 69, p. 094417, 2004.
- [52] M. Itoh, I. Natori, S. Kubota y K. Motoya, "Spin-Glass Behavior and Magnetic Phase Diagram of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $0 < x < 0.5$ ) Studied by Magnetization Measurements" *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 63, nº 4, pp. 1486-1493, 1994.
- [53] S. Trasatti, "Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals: II. Potentials of zero charge and "electrochemical" work functions" *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 33, p. 351, 1971.
- [54] X. J. Lou, "Polarization fatigue in ferroelectric thin films and related materials" *Journal of Applied Physics*, vol. 105, nº 2, p. 024101, 2009.
- [55] C. Poole, H. Farach, R. Creswick y R. Prozorov, *Superconductivity*, Academic Press, 2010.
- [56] A. G. Leyva, H. E. Troiani, C. J. Curiale, R. D. Sanchez y P. Levy, "Relationship between the synthesis parameters and the morphology of

manganite nanoparticle-assembled nanostructures" *Proceedings of the Workshop "At the Frontiers of Condensed Matter III" - New Trends in Structural, Electronic and Magnetic Properties of Matter*, vol. 398, p. 344, 2007.

- [57] J. Sacanell, M. Quintero, F. Parisi, L. Ghivelder, A. G. Leyva y P. Levy, "Correlation between electrical and magnetic properties of phase-separated manganites studied with a general effective medium model" *Physica B: Condensed Matter*, vol. 398, p. 238, 2007.
- [58] A. Cuchillo, P. Vargas, P. Levy, R. D. Sanchez, J. C. Curiale, A. G. Leyva y H. E. Troiani, "Study of magnetic properties of  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  nanotubes by Monte Carlo simulation" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 320, p. 331, 2008.
- [59] K. Daoudi, T. Tsuchiya, T. Nakajima, A. Fouzri y M. Oueslati, "Epitaxial growth of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$  thin films on  $\text{SrTiO}_3$  substrates by metal/organic deposition" *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 506, nº 2, pp. 483-487, 2010.
- [60] Z. Othmen, A. Schulman, K. Daoudi, M. Boudard, C. Acha, H. Roussel, M. Oueslati y T. Tsuchiya, "Structural, electrical and magnetic properties of epitaxial  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$  thin films grown on  $\text{SrTiO}_3$  and  $\text{LaAlO}_3$  substrates" *Applied Surface Science*, vol. 306, pp. 60-65, 2014.
- [61] D. Fuchs, T. Schwarz, O. Morán, P. Schweiss y R. Schneider, "Finite-size shift of the Curie temperature of ferromagnetic lanthanum cobaltite thin films" *Physical Review B*, vol. 71, nº 9, p. 092406, 2005.
- [62] A. Rata, A. Herklotz, K. Nenkov, L. Schultz y K. Dörr, "Strain-Induced Insulator State and Giant Gauge Factor of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$  Films" *Physical Review Letters*, vol. 100, nº 7, p. 076401, 2008.
- [63] V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, A. V. Kovalevsky, A. P. Viskup, E. N. Naumovich y P. F. Kerko, "Perovskite-type oxides for high-temperature oxygen separation membranes" *Journal of Membrane Science*, vol. 163, nº 2, p. 307, 1999.
- [64] M. Tomasek, T. Plecenik, M. Truchly, J. Noskovic, T. Roch, M. Zahoran, S. Chromik, M. Spankova, P. Kus y A. Plecenik, "Temperature dependence of the resistance switching effect studied on the metal/

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> planar junctions" *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 29, nº 1, p. 0104, 2011.

- [65] A. Schulman, M. J. Rozenberg y C. Acha, "Anomalous time relaxation of the nonvolatile resistive state in bipolar resistive-switching oxide-based memories" *Physical Review B*, vol. 86, nº 10, p. 104426, 2012.
- [66] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei" *The Journal of Chemical Physics*, vol. 8, nº 2, p. 212, 1940.
- [67] B. Y. Balagurov y V. G. Vaks, "Random walks of a particle on lattices with traps" *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, vol. 38, p. 968, 1974.
- [68] M. D. Donsker y S. R. Varadhan, "Asymptotics for the wiener sausage" *Communications on Pure and Applied Mathematics*, vol. 28, p. 525, 1975.
- [69] A. Berezhkovskii, Y. Makhnovskii y R. Suris, "Kinetics of diffusion-controlled reactions" *Chemical Physics*, vol. 137, p. 41, 1989.
- [70] S. Yuste, G. Oshanin, K. Lindenberg, O. Bénichou y J. Klafter, "Survival probability of a particle in a sea of mobile traps: A tale of tails" *Physical Review E*, vol. 78, nº 2, p. 021105, 2008.
- [71] R. Mogilevsky, R. Levi-Setti, D. B. Buchholz, R. P. H. Chang y B. W. Veal, "Direct measurements of room-temperature oxygen diffusion in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>" *Physical Review B*, vol. 49, nº 9, pp. 6420-6423, 1994.
- [72] G. Ottaviani, C. Nobili, F. Nava, M. Affronte, T. Manfredini, F. C. Maticcotta y E. Galli, "Oxygen in-diffusion processes in tetragonal YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> oxide" *Physical Review B*, vol. 39, p. 9069, 1989.
- [73] J. X. Zhang, G. M. Lin, Z. C. Lin, K. F. Liang, P. C. W. Fung y G. G. Siu, "An investigation of the migration of oxygen deficiencies in the superconductor YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>" *Journal of physics: Condensed matter*, vol. 1, p. 6939, 1989.

- [74] P. Stoliar, P. Levy, M. J. Sánchez, a. G. Leyva, C. A. Albornoz, F. Gomez-Marlasca, A. Zanini, C. T. Salazar, N. Ghenzi y M. J. Rozenberg, "Non-volatile multilevel resistive switching memory cell: A transition metal oxide-based circuit" *IEEE Transactions on Circuits and Systems II: Express Briefs*, vol. 61, pp. 1-5, 2013.
- [75] F. Gomez-Marlasca, N. Ghenzi, P. Stoliar, M. J. Sánchez, M. J. Rozenberg, G. Leyva y P. Levy, "Asymmetric pulsing for reliable operation of titanium/manganite memristors" *Applied Physics Letters*, vol. 98, nº 12, p. 123502, 2011.
- [76] S. Suresh, *Fatigue of Materials*, Cambridge University Press, 1998.
- [77] W. Schütz, "A history of fatigue" *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 54, nº 2, p. 263, 1996.
- [78] B. Moeckly, D. Lathrop y R. Buhrman, "Electromigration study of oxygen disorder and grain-boundary effects in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  thin films" *Physical Review B*, vol. 47, nº 1, pp. 400-417, 1993.
- [79] J. Kohout, "Temperature dependence of stress-lifetime fatigue curves" *Fatigue Fracture of Engineering Materials and Structures*, vol. 23, nº 12, pp. 969-977, 2000.
- [80] S. B. Lee, S. C. Chae, S. H. Chang, J. S. Lee, S. Seo, B. Kahng y T. W. Noh, "Scaling behaviors of reset voltages and currents in unipolar resistance switching" *Applied Physics Letters*, vol. 93, p. 212105, 2008.
- [81] P. W. Blom, M. J. M. de Jong y M. G. van Munster, "Electric-field and temperature dependence of the hole mobility on poly (p-phenylene vinylene)" *Physical Review B*, vol. 55, p. 656, 1997.
- [82] F. Gomez-Marlasca, N. Ghenzi, a. G. Leyva, C. Albornoz, D. Rubi, P. Stoliar y P. Levy, "Modeling electronic transport mechanisms in metal-manganite memristive interfaces" *Journal of Applied Physics*, vol. 113, nº 14, p. 144510, 2013.

- [83] H. Kim y D.-W. Kim, "Transport characteristics and surface potential distribution of electrically stressed  $\text{TiO}_2$  single crystals" *Applied Physics A*, vol. 102, p. 949, 2011.
- [84] A. Matsushita, T. Oguchi, K. Kimura, T. Matsumoto, T. Hatano, K. Ogawa y S. Takayanagi, "Low temperature specific heat and electrical resistivity in orthorombic  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$  and tetragonal  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ " *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 26, p. 1953, 1987.
- [85] B. I. Shklovskii y A. L. Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors*, Springer Berlin Heidelberg, 1984.
- [86] A. Schulman y C. Acha, "Retentivity of RRAM Devices Based on Metal / YBCO Interfaces" de *MRS symposium Proceedings*, vol. 1337, p. 103, 2011.
- [87] A. Schulman y C. Acha, "Cyclic electric field stress on bipolar resistive switching devices" *Journal of Applied Physics*, vol. 114, nº 24, p. 243706, 2013.

# English summary of the Thesis

In this section we present an english summary of the thesis which was originallly written in spanish. Both the text and the figures are partialled reprinted to maintain a brief structure with self consistency and new numeration of figures and references.

## Introduction

As the dimensional scaling of the current Complementary Metal–Oxide–Semiconductor (CMOS) technology is rapidly approaching its limits [1], the semiconductor industry is facing two mayor challenges related to extending integrated circuit technology to new applications and to beyond the end of CMOS dimensional scaling.

One relates to propelling CMOS beyond its ultimate density and functionality by integrating a new high-speed, high-dense, and low-power memory technology onto the CMOS platform. There are a number of alternate channel materials and structures that have the potential to enable smaller devices with less carrier scattering and thus higher energy efficiency.

Another challenge is to extend information processing substantially beyond that attainable by CMOS using an innovative combination of new devices, interconnect and architectural approaches for extending CMOS and eventually inventing a new information processing platform technology. For beyond CMOS devices, there are many systems that could enable information processing with state variables other than charge, such as spin, and that could potentially enable dramatic increases in energy efficiency of information processing and extend it many generations.

The Resistive Random Access Memories (RRAM) unit cell has a capacitor-like structure composed of insulating or semiconducting materials sandwiched between two metal electrodes. This simple structure enables the possibility of a low cost high-density memory devices. This is one of the many reasons that have attracted significant attention, as they are considered one of the most promising candidates for the next generation of non-volatile memory devices [1] [2] [3].

The working principle of this kind of memories is the resistive switching (RS) phenomenon which is simply the controlled reversible change in the resistance of a junction generated by an external electric field. RS phenomena is presented here by classifying typical I-V hystereses. However, it should be noted that the explanations of the microscopic mechanism of RS phenomena have not reached a consensus. This classification is not monolithic, and boundaries are essentially blurred.

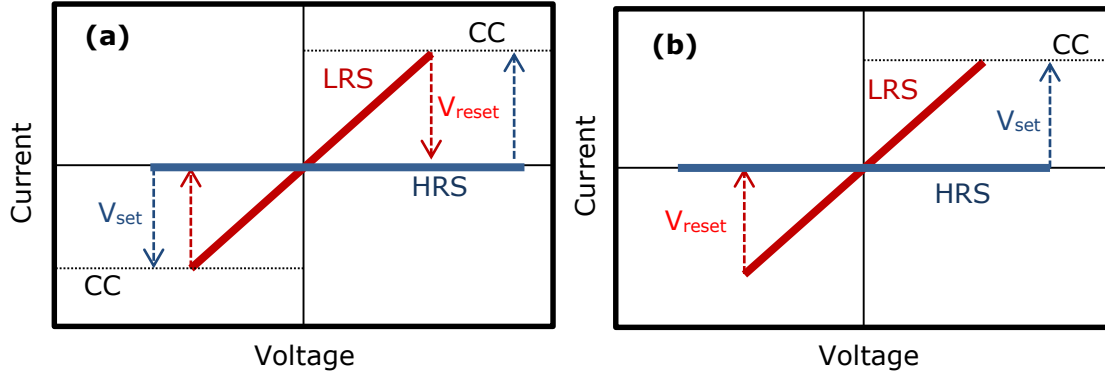


Figure 1.1: The two basic operation of RS memory cells. CC denotes the compliance current. (a) Unipolar switching: The set voltage is always higher than the reset voltage. (b) Bipolar switching: The set operation occurs on one polarity of the voltage or current, the reset operation requires the opposite polarity. In some systems, no cc is used.

- **Unipolar:** the unipolar RS mechanism usually (not always) involves the formation and rupture of localized conducting filaments by thermochemical reactions, which result in a sudden change of the resistance in a memory device. In a unipolar RS cell, an initial “electroforming” step is often required to enable subsequent RS processes. Both electroforming (as-prepared  $\rightarrow$  low resistance state [LRS]) and set (high resistance state [HRS]  $\rightarrow$  LRS) processes increase the cell conductivity. Usually a compliance current is needed to prevent damaging the RS cell. A reset process (LRS  $\rightarrow$  HRS) can be performed by applying another electric bias through the cell, either in the same or opposite polarity, hence disconnecting the conduction filaments partially or completely (Schematized in figure 1.1a). The set voltage is always higher than the reset voltage but significantly lower than the electroforming one. This effect is usually observed in cell with simple oxides such as: CuO [4], NiO [5], TiO<sub>2</sub> [6] and ZrO<sub>2</sub> [7].
- **Bipolar:** In the case of bipolar RS cells, it is necessary to apply a different polarity in order to switch from one state to the other (schematized in figure 1.1b). Bipolar cells are usually coupled with the migration of oxygen vacancies generating a reversible conduction path inside the oxide and are often observed in complex oxides, in example: Pr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> [8], SrTiO<sub>3</sub> [9] and YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  [10].

As it was previously mentioned, at the present there is no consensus of what is the microscopical mechanism that governs the RS. It has been proposed (particularly for the bipolar devices) that the RS is closely linked with the reversible migration of oxygen vacancies generating a zone near the electrode that changes its resistance as it depends on the local concentration of defects. Many experiments have been done to address the switching mechanism during the last decade without any conclusive answer [6] [11] [12] [13].

The main goal of the present work is to understand the physical mechanism that controls the RS and to point out which are the key parameters that can help improve the performance of the memory devices from a technological point of view. In particular we focus our study on the effect of the temperature in the RS as it was shown that is an extremely important factor that need to be considered in any attempt to fabricate RRAM devices [14] [15] [16] [17].



# Experimental

To study the RS effect in metal/complex-oxide interfaces we utilized four electrodes (labeled 1, 2, 3 and 4) on one of the faces of the oxides as it is depicted in figure 2.1. In the case of YBCO we sputtered different metals using a shadow mask, silver paint was used carefully to fix copper leads without contacting directly the surface of the sample (see picture in figure 2.1). By using a similar geometric arrangement, we also studied a LSMO ceramic sample and a 100 nm LSCO film with Ag hand-painted contacts. In all cases the width of the electrodes was in the order of 0.4 mm with a mean separation between them of 0.4mm to 0.8 mm.

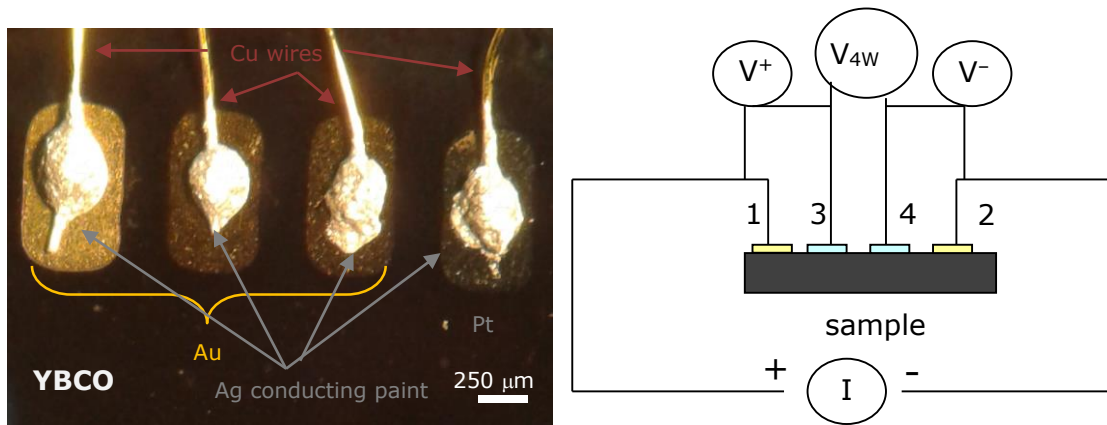


Figure 2.1: (Left) Photo of the ceramic YBCO sample with 3 Au electrodes and a Pt one. (Right) Contact configuration used to study the RS effect on the samples. We utilize electrodes 1-2 to inject the pulses (or current) and the voltage drop is measured in the pairs 13, 42 or 34 to measure the voltage drop in the positive and negative junctions and the sample (by the usual 4 wires method) respectively.

During this work we utilized two experimental setups slightly different: for the ceramic samples (YBCO and LSMO) a wave generator Agilent 33205A was utilized to supply the voltage pulses. The pulses consist on trains of square pulses of varying number to the electrodes 1-2, with an amplitude up to 5V. Immediately after that, in order to measure the remnant resistance, a small bias current ( $<100 \mu\text{A}$ ) was applied with a current source Keithley 220 to electrodes 1 and 2 to measure different resistances, using a standard dc technique: by measuring the voltage (with an Agilent 34430A nano-voltmeter) in electrodes 1 and 3 we essentially evaluate the resistance near the interface corresponding to electrode 1, as all the oxide bulk resistance between electrodes are, when compared, negligible (as confirmed by measuring the four terminal resistance ( $R_{4W}$ )). Similarly, when we measure the voltage between electrodes 4 and 2 we essentially evaluate the resistance near the interface of electrode 2. We arbitrarily call  $R^+$  the former resistance ( $V_{13}/I_{12}$ ) as it follows the polarity of the applied pulses while the latter corresponds to  $R^-$  ( $V_{42}/I_{12}$ ). Temperature was measured with a Pt thermometer well thermally anchored to the sample. In this way, self-heating effects can also be detected.

In the thin film (LSCO) a precision source/measure unit (Agilent B2902A) was utilized to supply the write as well as the read pulses with the configuration previously described. During our work we utilized different writing protocol in order to study the different aspects of the RS. Here, these protocols are described:

- Resistance Switching Hysteresis Loops (RSHL): This type of curves gives a clear view of the behavior of the obtained state after the pulse application. The RSHL are a cycle of voltages  $0 \rightarrow V_{\max} \rightarrow V_{\min} \rightarrow 0$  interspersed with reading operations (see figure 2.2a). In our study we utilized to “write” trains of  $20 \times 10^3$  square pulses, with an amplitude up to  $\pm 5$  V and 0.1 ms width at a frequency of 1 kHz to the ceramic samples and a single pulse of 2 ms to the thin film.
- Time relaxation measurements: In order to study the time relaxation of the switched resistive state at a fixed temperature ( $77 \text{ K} < T < 325 \text{ K}$ ) we apply trains of  $20 \times 10^3$  square pulses to the ceramic samples, with an amplitude up to  $\pm 5$  V and 0.1 ms width at a frequency of 1 kHz, to obtain a reproducible switching state. For the thin film only 1 pulse of 2 ms width was applied. The amplitude of the square pulses was also varied in order to modify the applied pulsing power on each interface (0.4 W to 2W). For pulsing treatments where the applied power exceeds 1 W, an increase of 2–4 K due to self-heating was observed, followed by a 20–30 s decrease of the temperature to its settled value. After that transient period, temperature was controlled to remain constant within a  $\pm 0.5 \text{ K}$  interval during all over the relaxation measurement (up to  $\sim 300$  minutes).
- Cyclic electric field stress tests: this test were performed only in the YBCO sample. We choose as metals Au and Pt for the pair of pulsed electrodes. After applying a burst of N (ranging from  $10^4$  to  $5 \times 10^5$ ) unipolar square voltage pulses (0.1 ms width at 1 kHz rate), the remnant resistance of each pulsed contact was measured. To perform a cyclic electric field stress experiment (schematized in figure 2.2b) at a fixed temperature  $T_0$ , temperature is initially stabilized. As no electroforming step is needed, we initially set the active Au/YBCO electrode to its low resistance state ( $R(\text{Au})_{\text{LRS}}$ ) with a burst of pulses of -5V amplitude while, in a complementary manner, the Pt/YBCO electrode is in its high resistance state ( $R(\text{Pt})_{\text{HRS}}$ ). Note here that as the Au-YBCO electrode is the ground terminal a negative pulse indicates that its potential is higher than that of the Pt-YBCO electrode. Then, we apply a reset burst of N unipolar pulses with a  $V_{\text{pulse}}$  amplitude during a time  $t_0$  (from 10 s to 500 s, depending on the N value). Although the temperature is constantly stabilized to  $T_0$ , in order to avoid overheating effects on the resistance measurements, a time  $t_0$  is waited before measuring the remnant resistance of each pulsed contact ( $R(\text{Au})_{\text{HRS}}$  and  $R(\text{Pt})_{\text{LRS}}$ ). After that, a set burst of maximum opposite polarity ( $-V_{\text{pulse}}^{\max} = -5\text{V}$ ) is applied to subject the material to a cyclic stress. In this way, the resistance change is partially recovered and both remnant resistances are measured again ( $R(\text{Au})_{\text{LRS}}$  and  $R(\text{Pt})_{\text{HRS}}$ ). The process is then completely repeated for a new  $V_{\text{pulse}}$  value, increased with a fixed step, until it reaches our experimental maximum ( $V_{\text{pulse}}^{\max} = 5\text{V}$ ).

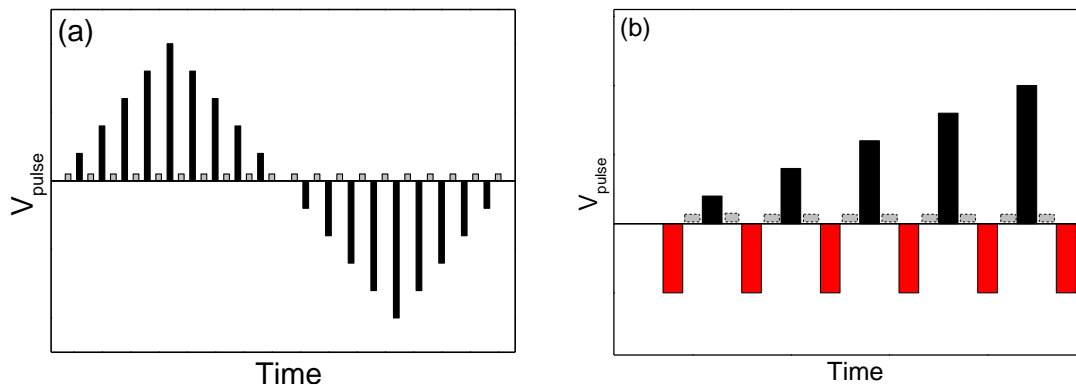


Figure 2.2: Schematic of the applied pulses in function of time for (a) RSHL, (b) Cyclic electric field stress tests. In grey in marked the read operations while the write operations are in black and the erase in red.

# Results and discussion

## Characterization of the samples

The two ceramic samples utilized in this work have been previously characterized in order to check for impurities and oxygen content. It was found that the LSMO was stoichiometric while the YBCO sample is optimally doped for superconductivity with a  $\delta \approx 0.03$ .

The thin film of LSCO was provided by Dr. Daoudi with no characterization other than the thickness and was grown by metal organic deposition on a single crystal substrate of  $\text{LaAlO}_3$  (LAO), the growing details can be found in [18].

The sample was characterized in the present work: phase purity and film crystallinity were examined by X-ray diffraction (XRD) in Bragg-Brentano geometry using a BRUKER D8 advance diffractometer with monochromatic  $\text{CuK}\alpha 1$  radiation ( $\alpha = 0.154060$  nm) and LynxEye 1 dimension detector. Reciprocal space mappings (RSM) were collected with a RIGAKU Smartlab equipped with a Cu rotating anode (9 kW). An incident high resolution setting was used (1D parabolic mirror and a two-crystal Ge monochromator in the 400 setting) leading to a monochromatic parallel X-ray beam ( $\text{CuK}\alpha 1$ ). Optics used after the sample, were two 1.0 mm cross 10.0 mm slits,  $2.5^\circ$  sollers slits and a punctual scintillation counter detector. Electrical transport measurements were performed using a four-terminal technique. Magnetic characterization was performed using a commercial SQUID magnetometer (Quantum Design, 5 T) with an applied magnetic field of 500 Oe in both the field cooled (FC) and zero field cooled (ZFC) measurements in the 5–400 K temperature range.

The result of this characterizations show a sample of the desired composition with a good epitaxial growth and high crystallinity with little or no effect of the substrate (see figure 3.1). Magnetic and transport properties are all similar to the reported bulk values with a magnetic transition around 210 K linked to a maximum of resistivity, showing the typical coupling of the magnetic and transport properties in these systems (not shown here).

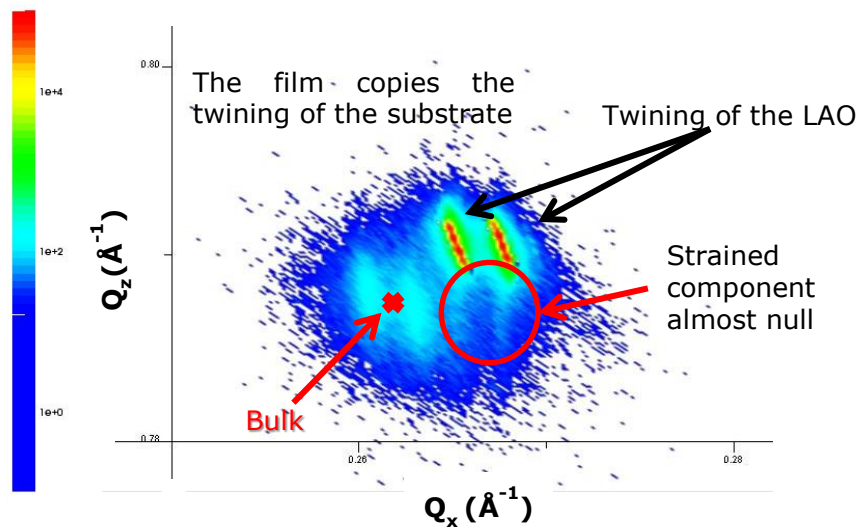


Figure 3.1: Reciprocal space mappings around the 031 reflexion of the LSCO thin film grown on a LAO substrate.

## Resistance Switching Hysteresis Loops (RSHL)

The RSHL are a powerful characterization of the RS as it shows explicitly the key features of the RS. In this section we focus our studies in the effect of the temperature on the RS by analyzing the RSHL at different temperatures.

The RS effect was observed for all the studied systems and is shown in figure 3.2. Relaxation effects and a bad repeatability of the LRS or the HRS for each system can be observed.

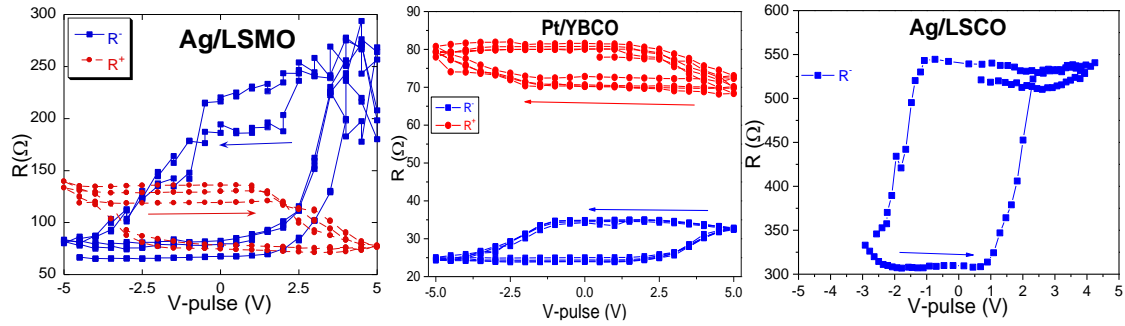


Figure 3.2: Resistance switching hysteresis loops (RSHL) at room temperature for the 3 studied systems (left) Ag/LSMO, (center) Pt/YBCO, (right) Ag/LSCO. Depending on the amplitude and the sign of the pulsing voltage a stable HRS and LRS states can be achieved on each electrode. The switching from one state to the other always occurs at different polarity indicating that all systems are bipolar. The arrows indicate the circulation of the RSHL.

Additionally, Pt/YBCO interfaces gave RSHL of lower amplitude than Au/YBCO. In this section, we show the results obtained for the Pt electrodes, which can be considered representative of the metallic interfaces studied in this system, as similar temperature effects on RS characteristics were obtained for Au electrodes.

The RSHL curves of  $R^-$  at different temperatures can be observed in figure 3.3. The results for  $R^+$ , (not shown here), are similar but show a complementary behavior, as when  $R^-$  switches to its low value,  $R^+$  do it to its high state [14]. Decreasing the temperature clearly produces an increase of the resistance change between the two states.

The temperature dependence of  $R^-$  in its HRS and LRS states (switched at room temperature) is shown in figure 3.17a. For both states a semiconducting-like dependence can be observed. As a consequence, their resistance difference increases with decreasing temperature. Interestingly, this temperature dependent difference is very similar to the resistance change obtained during each RSHL at the same temperature.

The room temperature switching between the HRS and the LRS states (or viceversa) may be produced by the migration of oxygen ions that creates (or destroys) a set of well conducting YBCO filaments [11]. The coincidence of the resistance shift during the RSHL at each temperature with the resistance difference between the calculated in the RSHL at each temperature indicates that it is essentially the same (or an equivalent) set of filaments that is involved in the RS, independently of the temperature. In that sense, the electric field induced spatial distribution of the conducting and insulating phases remains unchanged by varying the temperature at which the pulsing treatment is applied.

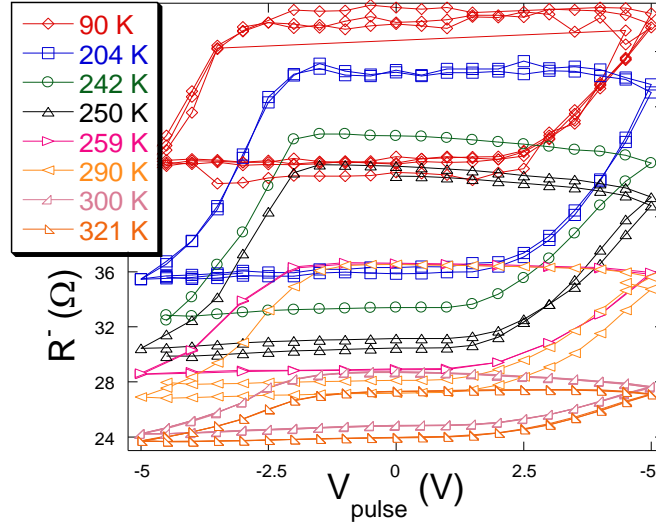


Figure 3.3: Resistance switching hysteresis loops (RSHL) at different temperatures corresponding to the non-volatile value of  $R'$  after applying a pulsing protocol of amplitude  $V_{pulse}$  (Pt/YBCO interfaces).

Although the 3 studied systems show a similar RSHL at room temperature, when studied in function of temperature a clear difference is observed between the YBCO sample and the other 2. In the figure 3.4 the relative amplitude of the RSHL ( $\alpha$ ) is plotted in function of temperature for the 3 studied systems. It can be noted that, while  $\alpha$  in the (Au,Pt)/YBCO interface diminishes when the temperature is augmented, the other 2 systems (Ag/LSMO and Ag/LSCO) behave in the opposite manner.

For the Ag/LSCO and Ag/LSMO samples it can be observed that  $\alpha$  grows in a power law behavior when the temperature increases, reaching an almost null value of RS at 225 K in both cases. Although Ag/LSMO and Ag/LSCO have a similar dependence of the RS amplitude with temperature, it can be seen that the LSCO have a bigger value of  $\alpha$ . We believe that this is due to the greater value of resistance of the Ag/LSCO interface which generates a bigger effective electric field inside the oxide with the same applied voltage.

The different behavior observed between the systems can be explained by the different conduction mechanism that govern the electrical transport and is explained in detail in the section entitled "conduction mechanism".

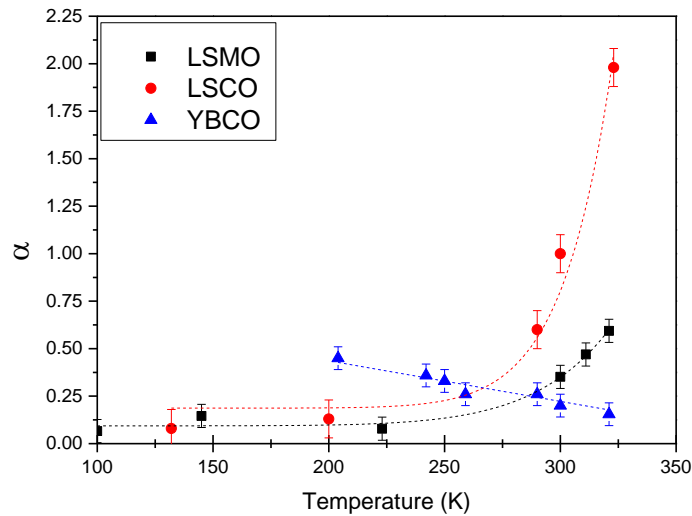


Figure 3.4: Relative amplitude ( $\alpha$ ) of the RS in function of temperature for the 3 systems studied. The dashed lines are guides for the eye. The error bars corresponds to the standard deviation of different measurements realized in similar experimental conditions.

## Time relaxation

The time evolution of the remnant resistance of  $R^+$  corresponding to an YBCO/Pt interface after a pulsing treatment is shown in figure 3.5. A similar behavior was obtained for  $R^-$  and also for YBCO/Au and LSMO/Ag interfaces. It is clear that after each train pulse, the resistance relaxes towards its previous resistance state.

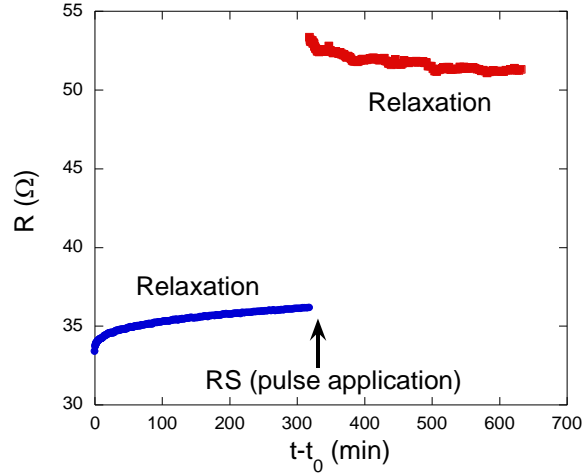


Figure 3.5: Time relaxation of the resistance state (high or low) after a switching process of a train of  $20 \times 10^3$  pulses of the interface labeled  $R^+$  for a YBCO/Pt interface.

Self-heating can be easily ruled out by considering the semiconducting like temperature dependence of the resistance for each state (see section “conduction mechanisms”). If the main reason for the evolution of resistance over time was related to this effect, then we should always observe a sudden reduction and a slow increase in resistance after applying pulses as a consequence of the sudden increase of temperature and its slow reduction as the Joule heating dissipates, regardless of the state of resistance considered. In fact, some heating effects were observed for the higher applied power, where can be noted that the Joule heating effect is much faster than the evolution of the resistance observed (see figure 3.6).

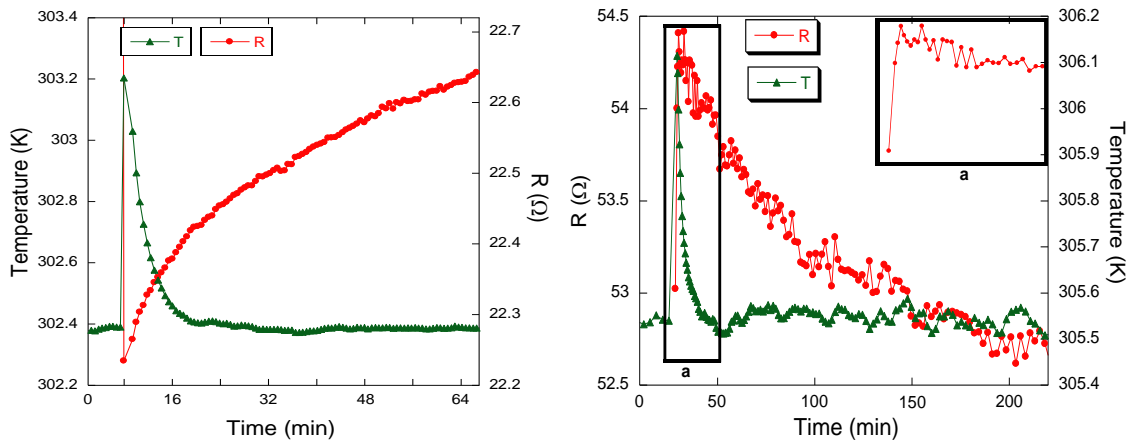


Figure 3.6: Time relaxation of the remnant state after the application of the train pulse for the LRS (left) and HRS (right) in function of time. In the inset of the right a detail of the first points is shown to emphasize the different time scales between the Joule heating effect and the evolution of the resistance after the RS process.



We can consider that the observed evolution is related to a metastable state. Relaxation effects were previously reported in manganite-metal junctions [12] and interpreted as an evidence of oxygen diffusion in these complex oxide systems.

The time dependence of the contact resistance after each RS, observed in figure 3.5, can be described by the following equation:

$$\frac{R(t)-R(t_0)}{\Delta R} = X = 1 - e^{-\left(\frac{t-t_0}{\tau}\right)^n} \quad (1)$$

where  $R(t)$  and  $R(t_0)$  are the resistances at time  $t$  and  $t_0$ , respectively,  $\Delta R$  the total variation of  $R$  for  $t \rightarrow \infty$ ,  $X$  the relative variation of resistance,  $\tau$  the characteristic time, and  $n$  an exponent. This equation is similar to the one established by Avrami [19] [20] in order to describe the kinetics of a phase transition at a fixed temperature, where  $X$  represents the fraction of the volume that has transformed from one phase to another after a time  $t - t_0$ , and the exponent  $n$  is associated with the dimensionality of the growing process.

Equation (1) can be rewritten as follows:

$$Y = \ln[-\ln(1 - X)] = n \ln(t - t_0) - n \ln(\tau) \quad (2)$$

which can be used to fit the relaxation data measured for each interface at different temperatures after applying a pulsing treatment at a fixed power. In this way, we can determine the  $n$  and  $\tau$  parameters for each case. As can be observed in figure 3.7 the linearized data is well represented by Eq. (2) over two time decades.

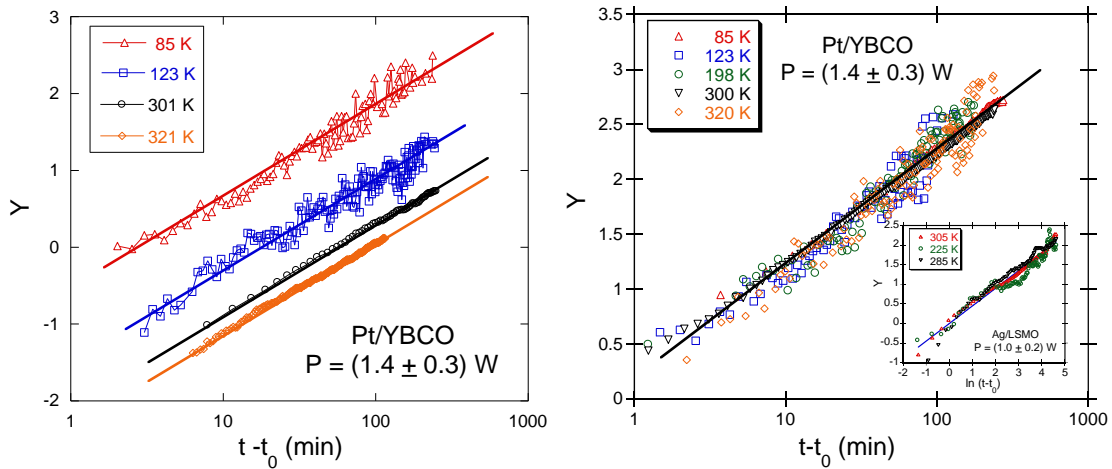


Figure 3.7: (Left) Linearization of the time evolution of the relative resistance variation of YBCO/Pt junctions by following Eq. (2), after producing a RS at different temperatures and at a fixed pulsing power  $P$  (not all the measured curves were included for clarity). (Right) All the linearized data falls in the same curve just by adding a convenient constant, indicating that  $n$  is temperature independent. The inset shows similar results obtained for the LSMO/Ag interface. Lines indicate a slope of 0.5.

A slightly deviation from linearity can be observed for the initial points. As the power applied during pulsing treatments of 20 s was, in most of the cases, higher than 1 W, some evidence of self-heating can be observed, but in a time scale of tenth of seconds (See figure 3.6). So after several minutes, the effects related to the change of temperature induced by the Joule heating process should not produce any additional effect on the resistance, indicating that the time evolution is essentially related to a long intrinsic relaxation process (lasting in some cases more than six

hours). More than 20 curves at different temperatures ( $77 \text{ K} < T < 325 \text{ K}$ ) and applied power ( $0.4 \text{ W}$  to  $2 \text{ W}$ ) were fitted with Eq. (2). We obtained a single value for  $n = 0.5 \pm 0.05$  in all cases, for both initial resistance states of the sample (high or low). On the other hand, the characteristic time  $\tau$  increases linearly with increasing temperature and applied power, as shown in figure 3.8.

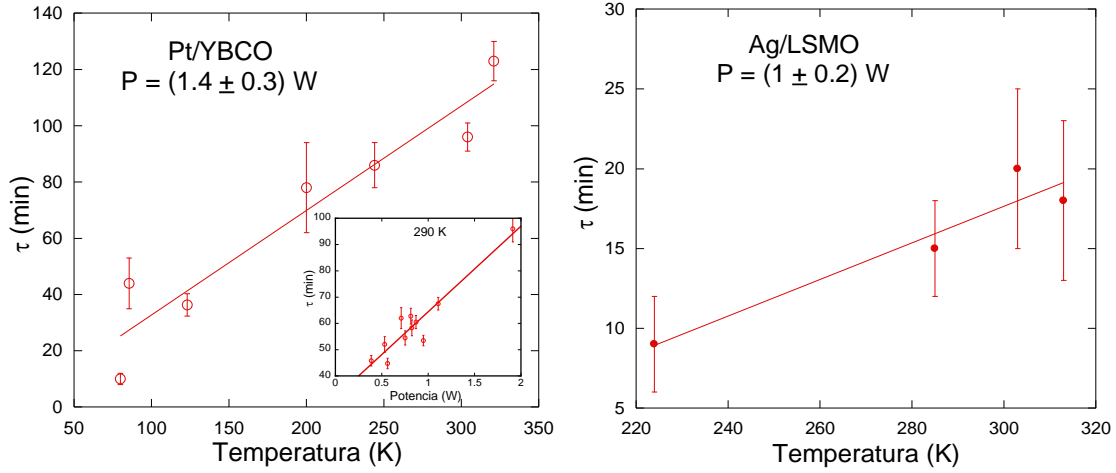


Figure 3.8: Temperature dependence of the characteristic time  $\tau$  for (left) YBCO/Pt and (right) LSMO/Ag interfaces. The applied pulsing power was kept constant in each case,  $1.4 \pm 0.3 \text{ W}$  and  $1.0 \pm 0.2 \text{ W}$  for the YBCO and LSMO interfaces, respectively. The left inset shows the results obtained for the applied power dependence of  $\tau$  for the YBCO/Pt device.  $\tau$  error bars were estimated statistically by measuring a set of several curves at similar experimental conditions. Lines are a guide for the eyes.

The fact that the characteristic time  $\tau$  increases with increasing temperature (and switching power) is quite unexpected and clearly rules out the possibility that we were dealing with a standard diffusion process, mainly governed by a thermal activation energy (Arrhenius-like dependence). An additional ingredient is necessary to take into account. One possibility can be derived by considering that the observed physics properties are not solely related to a diffusion of ions but to a problem of a diffusion with traps. Indeed, oxygen diffusion will not produce local changes of the electrical conductivity if those oxygen atoms are not linked to the crystal lattice: to produce a conductivity change, it is necessary for oxygen to be trapped (or de-trapped) on the crystal lattice, occupying (or liberating) the site of a vacancy. In this way, the observed time relaxation can be related to the physics of a moving particle (an interstitial oxygen ion) in a sea of traps (the vacancies), or its counterpart of a virtual vacancy trapped by a lattice oxygen. In this sense, when negative pulses are applied to one interface, an excess of oxygen vacancies is generated. As far as these lattice vacancies trap oxygen a relaxation to a smaller resistance is observed. On the contrary, if positive pulses were applied, the lattice tends to be fully oxygenated. The resistance then relaxes to higher values as far as oxygen leave the lattice, corresponding to a virtual vacancy trapping process.

By considering the model proposed by Rozenberg et al., [11] the time evolution of the resistivity ( $\rho$ ) can be associated with the time dependence of the oxygen vacancy occupation ( $\delta$ ) near the interfaces [ $\rho(t) \sim \delta(t)$ ]. As the electric pulses produce an out of thermodynamic equilibrium concentration of oxygen ions in the lattice (or vacancies, depending on the pulsing polarity), their diffusion in or out of the lattice will produce a local variation of  $\delta$ . The time relaxation of the resistance will then depend on their lattice trapping probability. If  $P$  is the survival probability,



$\delta_0$  and  $\delta_\infty$  the initial and the final vacancy occupation after the pulsing treatment, it can be shown that  $[\rho(t) - \rho(0)]/[\rho(\infty) - \rho(0)] \sim 1 - P(t)$ .

Many studies of trapping kinetics [21] [22] [23] indicate that the survival probability  $P(t)$  of a moving particle in a sea of immobile traps follows a stretched exponential law, as shown in Eq. (3)

$$P(t) \sim \exp \left[ -C \Delta^{\frac{2}{d+2}} (Dt)^{\frac{d}{d+2}} \right] \quad (3)$$

where  $C$  is a dimension-dependent constant,  $\Delta$  the density of traps,  $D$  the diffusion coefficient, and  $d$  the dimensionality of the medium where the diffusion takes place. By comparing Eq. (1) and (3) we can conclude that this framework gives an excellent description of our experimental result for  $R(t)$ , pointing out the similarity of the involved physics. From Eqs. (1) and (3), the exponent  $n$  and the characteristic time  $\tau$  can be rewritten as

$$n = \frac{d}{d+2}; \quad \tau = \frac{1}{D \Delta^{\frac{2}{d+2}} C^{\frac{d+2}{d}}} \quad (4)$$

Within this approach, our exponent  $n \simeq 0.5$  is then indicating that the oxygen (or vacancies) are diffusing in a two-dimensional (2D) medium. Considering that our YBCO and LSMO samples are ceramics, we can infer that diffusion is mainly located at grain boundaries. In fact, the temperature range where we observe the resistance relaxation is in accordance with the relevant temperature interval where oxygen diffusion is particularly noticeable for grain boundaries. [24] Moreover, previous results affecting the superconducting transition width but not the superconducting onset with a severe pulsing treatment [10] were also an indication that the electromigration was essentially affecting the coupling of the superconducting grains by modifying the oxygen concentration of the grain boundaries.

The linear dependence with temperature of  $\tau$  can then be associated with temperature dependence of the effective trap density  $[\Delta(T)]$ , represented by the following expression:

$$\Delta(T) = \frac{1}{D \tau C^2} \simeq \frac{e^{\frac{E_a}{k_B T}}}{A T} \quad (5)$$

where  $E_a$  is the activation energy of the oxygen diffusion process,  $k_B$  the Boltzmann constant, and  $A$  a constant related to  $C$  and to  $D_0$ , the oxygen diffusivity constant. This expression indicates that the density of effective traps is reduced when the temperature is increased. By considering that  $E_a \simeq 0.4$  eV for YBCO polycrystals [25],  $\Delta$  reaches practically a null value [ $<1\%$  of  $\Delta(300 \text{ K})$ ] for temperatures  $T \geq 450 \text{ K}$ . This result is in accordance with the fact that the RS is no longer observed in YBCO/metal interfaces for temperatures over this range [14]. The temperature dependence of the effective trap density can be qualitatively understood by considering a distribution of activation energies that emerges from different oxygen-vacancy migration processes. In the case of YBCO, these processes were identified as point-defect relaxations of oxygen-vacancy pairs between different crystallographic sites [26]. The estimated dispersion in  $E_a$  ( $\simeq \pm 0.04$  eV) is compatible with the temperature variation range explored by our experiment: as temperature is increased, traps with the lowest  $E_a$  are less effective and favors the diffusion process with respect to those with higher  $E_a$ . Thus, the number of effective traps is reduced by thermal energy. The observed increase of the relaxation time with deposited power during the electric switching is also consistent with the scenario described above. The higher the power, the higher the local Joule heating of the sample that should induce a modification of the effective trap density.

The LSCO was studied at room temperature only because at lower temperatures the relaxation was too fast and mixed with the joule heating time scale. At higher temperatures as the  $\alpha$  augmented, the transition between the HRS and LRS became less stable, as a result study the time relaxation was an extremely difficult task and no reliable results was obtained at this stage.

At room temperature it is observed that both states of the RS show a relaxation towards its previous state. That relaxation follows and stretched exponential law with the same exponent  $n = 0.5$  as was observed in YBCO and LSMO samples (see figure 3.9).

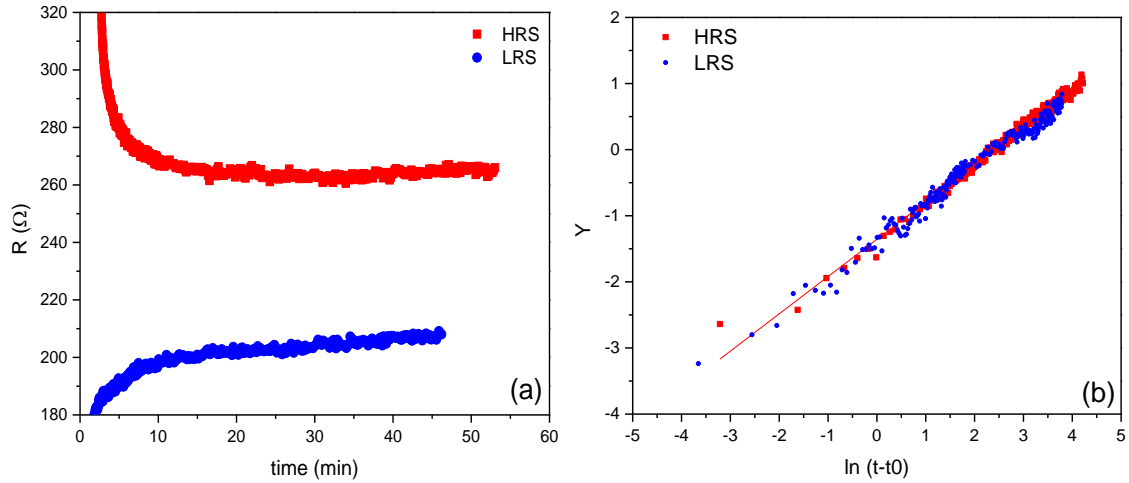


Figure 3.9: (a) Time relaxation for both states after the RS process. (b) Linearization of (a) according to the equation (2), showing that both states have the same exponent  $n = 0.54 \pm 0.03$ .

## Proof of concept

In order to prove the feasibility of the possible RRAM devices, we studied how the junctures react upon the application of several cycles of writing/erasing and reading. In figure 3.10a we show the evolution of the remnant resistance in function of the writing (erasing) cycles consisting of a train of 1000 square pulses of 4V (-4V). It can be observed that there is a clear drift in the obtained resistances. This drift is explained in the recent model proposed by Rozenberg et al, [11]:

As each microscopic region of the sample has a resistivity that is a function of the local oxygen vacancy concentration. If the fields generated are strong enough, the oxygen ions will move, changing the vacancies profile along the interface and hence the total resistance of the device. After this redistribution of vacancies, a pulse with the opposite polarity might not reproduce the initial profile of electric fields and then, neither the vacancies will return to the original positions, nor will the device return to the original resistance value after the completion of the pulsing cycle. The repetition of this process will produce a drift of the switching resistance levels which eventually could degrade the memory performance of the possible devices.

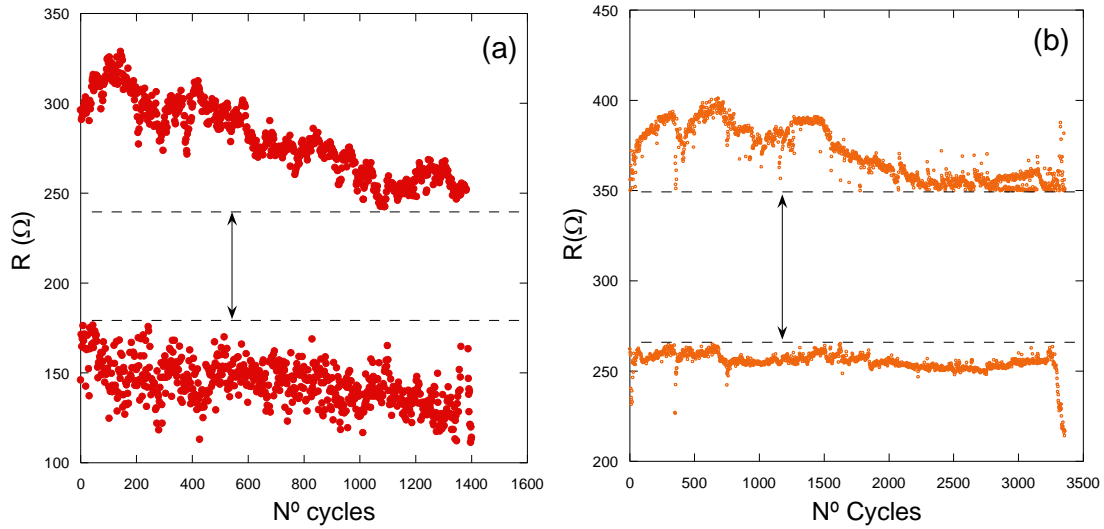


Figure 3.10: (a) Resistance values read after a write (erase) train of 1000 4V (-4V) pulses in Ag/LSMO junction as a function of the writing cycles. (b) Resistance values read after a write/erase process utilizing a feedback loop in order to optimize the applied voltage in an Au/YBCO junction as a function of the writing cycles. In dashed lines is marked the existing gap between the RS states.

To avoid the drift observed when a symmetric pulses are utilized to write and erase the devices, we design a feedback loop to select the value of applied voltage which ensures a RS event and minimize the power consumption.

The algorithm, tries to set the logic state by applying a train of voltage pulses. If it fails (i.e. it does not overcome the resistance gap), a second a train of an increased voltage is applied. The process is repeated until the maximum designed voltage is reached (or the resistance value outside the gap is reached), and then a set of identical pulse is applied. When the desired resistance level is reached, the algorithm saves the voltage value needed to obtain this state and utilize this value in the next cycle. Utilizing this algorithm we define the failure of the memory when a value of resistance outside the gap is not reached when 50 attempt are made, this value was selected arbitrarily.

In figure 3.10b we show the performance of a Pt/YBCO device with the feedback loop on. As it can be seen, there is no noticeable drift of the remnant values and 3500 cycles were performed without failure indicating the feasibility of these devices. Although, 3500 cycles is not compatible with commercial devices, it was shown that utilizing a similar approach, the Ag/manganite juncture can worked without failure for more than  $10^5$  cycles [27]. The sizes and working times of these particular devices are still too big to compete with the current memory technologies but we expect it can be lowered several orders of magnitude as it was shown in several other systems [1] [2].

### Cyclic electric field stress tests

During the normal operation of a possible RRAM device, out of the range high and low resistance states can be produced, thus, error correction techniques must be taken into account. These techniques can be based on feedback protocols in order to achieve, for example, a RS with resistance values in the desired range. This is the particular point that we address in this section, by analyzing the evolution of the remnant resistance of a bipolar device composed by (Au,Pt)/YBCO junctions upon the application of a cyclic accumulation of pulses.

As we have mentioned previously, the Pt/YBCO interfaces have a lower resistance value than the Au/YBCO ones ( $R(\text{Pt}) \geq R(\text{Au})/3$ ), and a small RS amplitude. In this way, only the Au/YBCO ( $R^-$ ) electrode will be active, simplifying the effects produced upon voltage pulsing treatments.

A typical result of a cyclic electric field stress experiment at a fixed number of pulses of the burst ( $N = 80 \times 10^3$  pulses) and temperature (240 K) is shown in figure 3.11, where we have plotted the remnant resistances of each pulsed electrode (Au and Pt) in both high and low states as a function of the “reset” amplitude of the pulse ( $V_{\text{pulse}}$ ).  $V_{\text{pulse}}$  corresponds to the voltage drop measured at each particular electrode.

We can observe that, as expected,  $R(\text{Pt})_{\text{HRS}} \approx R(\text{Pt})_{\text{LRS}}$  for the smaller voltage drop explored, while  $R(\text{Pt})_{\text{HRS}} > R(\text{Pt})_{\text{LRS}}$  for  $V_{\text{pulse}}$  higher than a critical voltage ( $V_c$ ), indicating the existence of RS for this electrode. Hereafter, we will show results only for this Au/YBCO active electrode.

The relative amplitude of the remnant resistance change between the HRS and the LRS state is defined as  $\alpha = \Delta R/R^{\text{LRS}}$ . It can be noted that while  $\alpha \approx 0$  for  $V_{\text{pulse}} \leq V_c$  both  $R(\text{Au})_{\text{HRS}}$  and  $R(\text{Au})_{\text{LRS}}$  decrease with increasing  $V_{\text{pulse}}$ . This is a consequence of the protocol used for this particular cyclic treatment that forces  $R(\text{Au})_{\text{LRS}}$  to a lower value than the initial one, as for each reset burst of amplitude  $V_{\text{pulse}}$  a set burst of amplitude  $-V_{\text{max}}$  pulse is applied. This situation is reversed for  $V_{\text{pulse}} \geq V_c$ , where the increase in  $R(\text{Au})_{\text{HRS}}$  obtained is not completely recovered when the set protocol is applied.

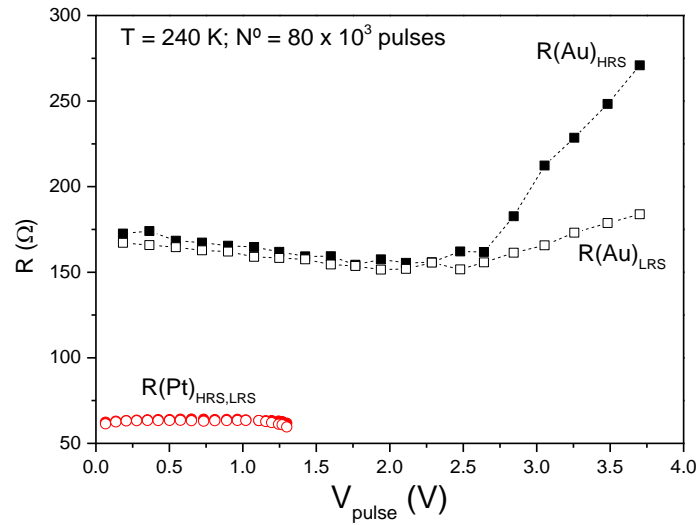


Figure 3.11: Dependence with the amplitude of  $N = 80 \times 10^3$  square pulses ( $V_{\text{pulse}}$ ) of the remnant resistance of each contact (low state and high state for the Au and Pt interfaces, respectively). The  $V_{\text{pulse}}$  magnitude is different for each contact as it corresponds to their effective voltage drop. 100  $\mu\text{s}$  pulses were applied at 1 kHz rate at a constant temperature (240 K). The high and the low states of these contacts obtained after applying  $-V_{\text{max}}$  pulse are also shown for comparison. Lines are guides to the eye.

The dependence of  $\alpha$  with the amplitude  $V_{\text{pulse}}$  of the burst of  $N$  pulses at different temperatures can be depicted in figure 3.12. A noisy  $\alpha < 0.1$  is obtained until  $V_{\text{pulse}} \geq V_c$ , where  $\alpha$  increases with  $(V_{\text{pulse}} - V_c)$ , following a power law-like behavior. As temperature is increased,  $V_c$  decreases linearly and  $\alpha$  reaches higher values. A similar behavior occurs when performing the experiment at a fixed temperature and increasing the number  $N$  of pulses conforming the burst, as it is shown in Fig. 3. In this case,  $\alpha$  and  $V_c$  varies logarithmically with  $N$  (not shown here). The former was also observed for Ag-manganite interfaces when  $N$  pulses of the same polarity were accumulated [28].

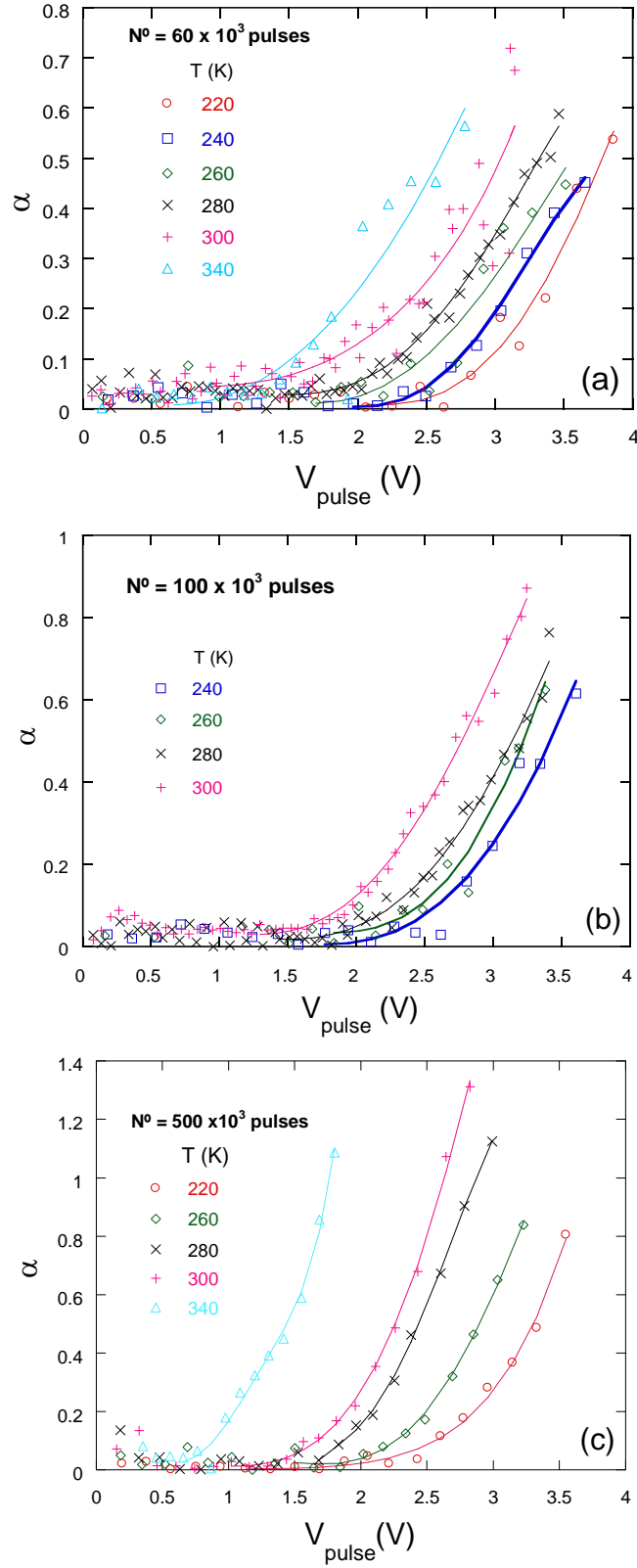


Figure 3.12: Relative variation of the remnant resistance ( $\alpha = \Delta R/R^{LRS}$ ) of the Au-YBCO interface as a function of the amplitude of the reset pulses ( $V_{pulse}$ ) at different temperatures. The pulse treatment corresponds to (a)  $N = 60 \times 10^3$ , (b)  $N = 100 \times 10^3$ , and (c)  $N = 500 \times 10^3$  square pulses with the same characteristics described in the text. Lines are guides to the eye.

In a mechanical fatigue test, the material is subjected to a cyclic stress. Fatigue occurs when, for a stress ( $S$ ) above a certain threshold, a defect zone progresses along the material until a fracture occurs for  $N_\alpha$  cycles, which corresponds to the number of cycles to failure.  $S - N_\alpha$  curves (or Wöhler's curves [29]) can then be plotted in order to represent the lifetime of a material subjected to these conditions.

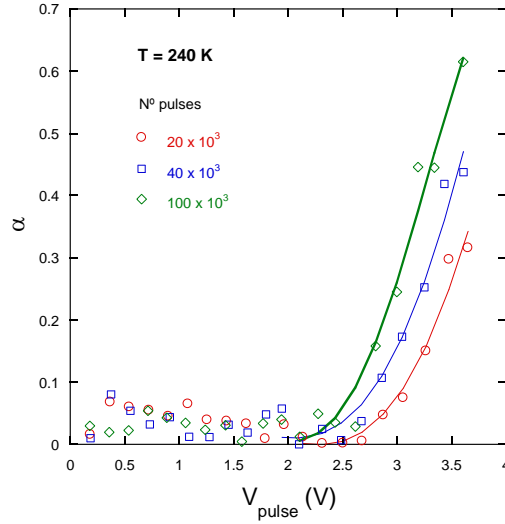


Figure 3.13:  $\alpha$  as a function of the amplitude of the reset pulses ( $V_{\text{pulse}}$ ) at 240 K, varying the number  $N$  of applied pulses. Lines are guides to the eye.

Here, for bipolar devices, it is known that the RS is associated with the electro-migration of vacancies in and out of the active metal-oxide interface. We can expect that a severe pulsing treatment may generate extended vacancy defects, but, as far as we know, in the electric field range explored, no macroscopic cracks were ever observed [30]. So, it is necessary to define what we can call as an electric failure of the device. As possible scenarios, it can be expected that an arbitrary value of  $\alpha$  can be obtained if the density of vacancies near the active interface (ai) can be reversibly increased and decreased making that  $R(\text{ai})_{\text{HRS}} \gg R(\text{ai})_{\text{LRS}}$ . In this case, there is not a proper failure. Instead, more than a failure criteria, a value to achieve can be established, as for example  $\alpha \geq \alpha_0$ , which can be actually considered as a condition to fulfill for the reliable operation of the device. This can be the particular case of our devices, where a moderate RS can be obtained ( $\alpha \lesssim 1$ ), with  $\alpha$  increasing in the whole  $V_{\text{pulse}}$  range explored.

Additional scenarios can be considered, like the case where  $\alpha$  saturates, reaching a maximum, indicating that a dynamic equilibrium is established between the number of vacancies generated by the pulses and the vacancies filled with oxygen. Other possible failure scenario is the one that can be observed in unipolar devices, where a failure occurs when the low state requires a very high current to be reset [31]. In this case, a proper RS failure is obtained and corresponds to  $\alpha = 0$  in the whole operating  $V_{\text{pulse}}$  range.

As mentioned previously, in our experimental case we choose to define arbitrarily that a failure occurs when  $\alpha$  reaches a predetermined value ( $\alpha_0$ ). With the results presented in figures 3.12 and 3.13, a typical stress-fatigue lifetime curve (or  $V - N_\alpha$  curve), shown in figure 3.14, can be obtained as an answer to the question of

which is the number of pulses  $N_{\alpha_0}$  of amplitude  $V_{pulse}$  needed to produce an arbitrarily fixed value of  $\alpha = \alpha_0$  at a temperature  $T = T_0$  (240 K).

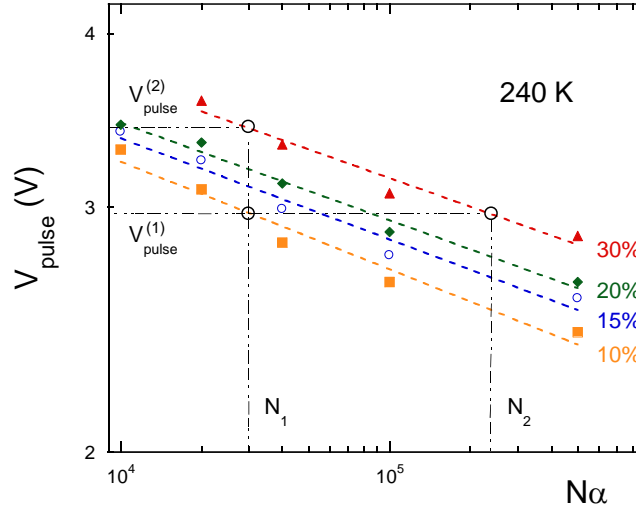


Figure 3.14: Electric field stress lifetime curves ( $V$ - $N$  curves) at 240 K, where the failure criteria corresponds to an arbitrarily value of  $\alpha = 10\%$  to  $30\%$ . Dotted lines are fits corresponding to Eq. (6). Slash-dotted lines indicate two possible correction protocols to modify an obtained  $\alpha_1 = 10\%$  to a targeted  $\alpha_2 = 30\%$  (see text).

Different values of  $\alpha_0$  were considered (10%, 15%, 20%, and 30%) to check the sensitivity to its particular value. Independently of the value of  $\alpha_0$ , a power law is obtained between  $V_{pulse}$  and  $N_{\alpha}$ , which, in fact, can be associated with the Basquin equation that describes the  $S - N_{\alpha}$  curves in material fatigue experiments

$$V_{pulse} = A N_{\alpha_i}^{\beta} \quad (6)$$

where  $A$  is a constant and  $\beta$  the Basquin exponent.

Independently of the failure criteria adopted, we obtained very similar curves with nearly the same exponent  $-0.1 \lesssim \beta \lesssim -0.07$ . Surprisingly, this particular value is typical for most of the mechanical fatigue test performed on metals [32]. If after a reset (or a set) pulsing protocol of  $N_1$  pulses of amplitude  $V_{pulse}^{(1)}$  the obtained  $\alpha_1$  is out of the targeted range ( $\alpha_2 \pm \Delta\alpha$ ), the results shown in figure 3.14 can be very useful in order to establish a first order feedback protocol to correct this issue with a single burst of pulses. By considering the sensitivity to  $\alpha$  of the Basquin curves at a fixed  $V_{pulse}^{(1)}$  or at a fixed number of pulses  $N_1$ , two different strategies can be envisioned: to apply a new burst of  $N_2$  pulses at fixed  $V_{pulse}^{(1)}$ , or to fix the number of pulses to  $N_1$  and modify the amplitude  $V_{pulse}^{(2)}$  (see figure 3.14). In order to reach the targeted  $\alpha_2$ , it can be shown that if the voltage is kept constant,  $N_2 = (1 + \epsilon)^{-\beta^{-1}} N_1$ , while if the number of applied pulses is kept constant, the correction algorithm will be  $V_{pulse}^1 = (1 + \epsilon) V_{pulse}^2$ , con  $\epsilon = \frac{\partial V_{pulse}}{\partial \alpha} \frac{(\alpha_2 - \alpha_1)}{V_{pulse}^1}$ . If we consider the data presented in figure 3.14, in order to produce a correction to the targeted  $\alpha$  of 0.2 (from 0.1 to 0.3), as  $-\beta^{-1} \simeq 14$  we obtain that  $\epsilon \simeq 0.16$ , which indicates that the best strategy is to modify  $V_{pulse}$

by a 16% instead of increasing  $\simeq 8$  times the number of applied pulses, which increases proportionally the time needed to correct  $\alpha$ .

Other general result in material fatigue experiments, it is observed that, due to the temperature dependence of plastic deformation, a decrease in testing temperatures shifts the  $S - N_\alpha$  curves towards higher fatigue strengths [33]. In figure 3.15, we have plotted our  $V - N_\alpha$  curves considering a fixed  $\alpha = 20\%$  where this behavior is also reproduced. Similar results were obtained for other  $\alpha_0$  values.

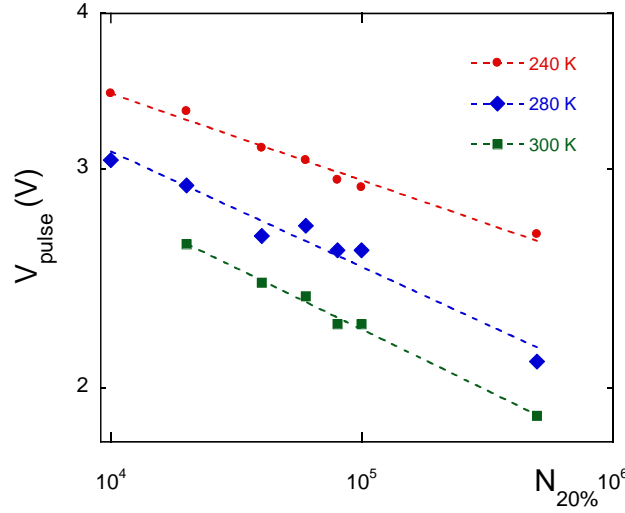


Figure 3.15:  $V$ - $N$  curves at different temperatures for a failure criteria of 20%. Dotted lines are fits corresponding to Eq. (6). As for cyclic mechanical stress experiments, lowering the temperature shifts the curves to higher voltage stresses.

A possible interpretation of these results indicates that the physics behind the electric field assisted propagation of vacancies is similar to the propagation of defects produced during a cyclic mechanical fatigue stress to a material. In fact, if a fracture can be considered as the consequence of an accumulation of interatomic bonds ruptures, our results are consistent with a framework where oxygen diffuses producing correlated defects as twins or stacking faults. As the remnant resistance of the metal-oxide interface is considered proportional to the vacancy density near the interface [11], the observed increase of  $\alpha$  with the number of cycles is then a natural consequence of the oxygen vacancy production rate.

## Conduction mechanisms

We performed studies of the electrical transport conduction mechanism that dominates at each interface in both states of the RS for the 3 studied systems. For this, we analyzed current-voltage curves (IV) and, in the case of the YBCO system, we complement the analysis with measurements of the remnant resistance state as a function of temperature. As indicated the figure 3.4, the YBCO system behaves in a qualitatively different manor that the other two, and the transport studies reflect this difference.



The (Au,Pt)/YBCO system is a ceramic sample and it was impossible for us to achieved a stable and reproducible RS effect with a single pulse with our experimental setup. This is why, in order to study the dominant conduction mechanism in both states of the RS (HRS and LRS) we performed the IV curves immediately after the switching process, for which we use a train of  $20 \times 10^3$  squares pulses as described previously to produce the RS process.

In the figure 3.16a the IV curves can be seen for each state of the RS. Both states show a clear nonlinear behavior in all the studied range. After checking different possible conduction mechanisms utilizing the logarithmic derivate show in equation 7 and plotted in the inset of figure 3.16a. This derivate is a powerful tool to distinguish between several possible similar mechanisms as a generic dependence of the current with the voltage is assumed ( $I = A V^s C^B V^r$ ).

$$\gamma = \frac{d(\ln(I))}{d(\ln(V))} = s + cst r V^r \quad (7)$$

In this particular case, we obtained a linear relationship between  $\gamma$  and  $V^{1/2}$  with an  $s = 1$ , indicating that the Poole-Frenkel thermionic emission (PF) is the governing mechanism in this junction for both states. The natural manner of represent a PF dominated IV curve is to plot  $\ln(V/I)$  vs.  $V^{1/2}$  as the conduction in this case is presented in the next equation [34]:

$$J = q\mu N_c E \exp\left(\frac{-q(\phi_T - \sqrt{qE/\pi\epsilon_i})}{K_b T}\right), R = \frac{V}{I} = A e^{\frac{E_t}{K_b T} - BV^{0.5}}, B = \frac{q^{1.5}}{k_B T (\pi\epsilon d)^{0.5}} \quad (8)$$

where  $J$  is the current density,  $T$  is the absolute temperature,  $q$  is the electronic charge,  $K_b$  is the Boltzmann's constant,  $\mu$  is the electronic drift mobility,  $N_c$  is the density of states in the conduction band,  $q\phi_T (= E_t)$  is the trap energy level,  $\epsilon_i$  is the permittivity of the oxide,  $d$  the length of the oxide channel and  $A$  is a pre-factor that will be discussed later, associated with the geometric factor of the conducting path.

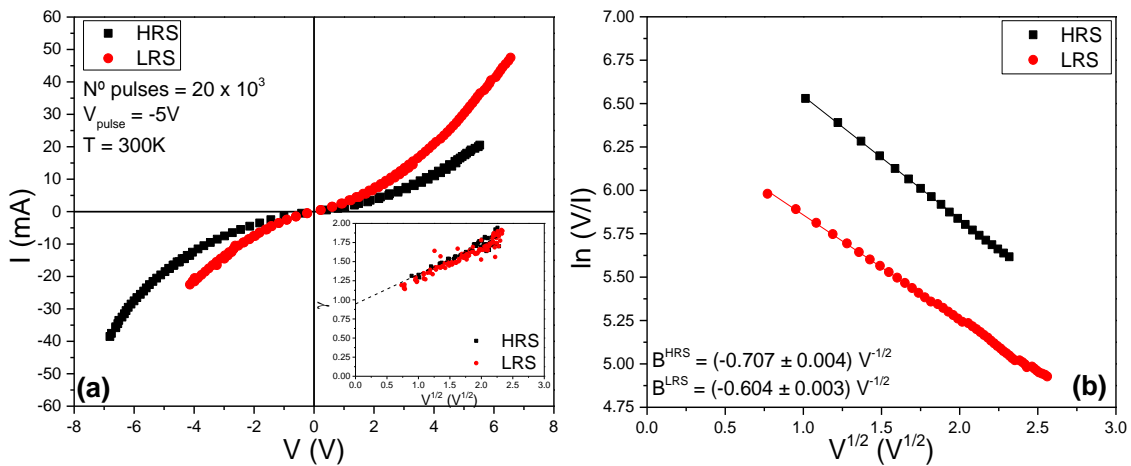


Figure 3.16: (a) IV curves at room temperature for both states of the RS in a Au/YBCO interface. The inset shows the logarithmic derivate according to eq. 7 in function of  $V^{1/2}$ . (b)  $\ln(V/I)$  vs.  $V^{1/2}$  for both measurements of figure (a).

Figure 3.16b shows the good agreement of the data with eq. 8. Note that as most of the parameter are known, is possible to obtain the effective length ( $d$ ) of the active layer of the oxide where the conduction is dominated by the PF emission. In our case, utilizing a value of the YBCO bulk for the permittivity ( $\epsilon \cong 200 \cdot 10^{-12}$  F/m) we estimate a  $d^{\text{HRS}} \cong 1.5 \mu\text{m}$  and a  $d^{\text{LRS}} \cong 2 \mu\text{m}$ , distances much lower that the separation between the electrodes ( $\sim 500 \mu\text{m}$ ) in accordance to previous results that indicate that the RS-active-region remains limited to a small region near the interface [13].

To calculate the trap energy levels  $E_t$ , resistance measurements in function of the temperature were performed at low current. Note that the remnant non-linear junction resistance expressed in Eq. 8 should be nearly ohmic when the voltage is low enough to fulfill the next condition  $\frac{E_t}{k_B T} \gg B V^{0.5}$ .

Figure 3.17a shows the temperature dependence of the Au/YBCO junction resistance in both states (LRS and HRS) plotted as  $\ln(R)$  vs.  $T^{-1}$  in the 240 K to 300 K temperature range. Additionally, we performed a similar measure protocol entitled "Cyclic electric field stress tests" and previously described with the only difference that instead of measuring the remnant resistance (grey pulses in figure 2.2b), in this case we performed an  $R(T)$  measurement.

The  $V_{\text{pulse}}$  sensitivity of HRS ( $T$ ) can be observed in figure 3.17b, plotted in the same way as figure 3.17a. Similar results were obtained for the whole set of  $V_{\text{pulse}}$  and  $N$  explored. It need to be noted that, as the protocol intended, all the LRS states are extremely similar and are no plotted in figure 3.17b. The nearly straight line followed by the data in this temperature range indicates a good agreement with Eq. 8, where  $A$  should be practically temperature independent. From the figure  $E_t$  and  $R_0$  can are extracted and the data is presented in figure 3.18a and 3.18b respectively.

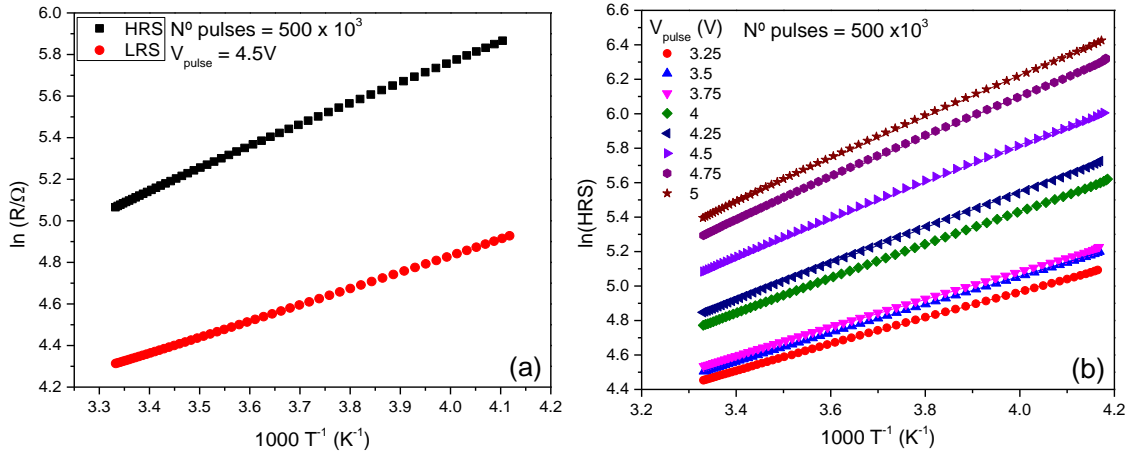


Figure 3.17: (a)  $\ln(R)$  vs.  $T^{-1}$  for the LRS and the HRS, achieved with a set and a reset burst of  $N = 500 \times 10^3$  pulses with  $V_{\text{pulse}} = \pm 5\text{V}$ , respectively. (b)  $\ln(R)$  vs.  $T^{-1}$  for the HRS, achieved with a reset burst of  $N = 500 \times 10^3$  pulses with different  $V_{\text{pulse}}$ , applied at 300K.

The  $V_{\text{pulse}}$  dependence of  $E_t^{\text{HRS}}$  at different  $N$  is shown in figure 3.18a. the obtained  $E_t$  values for both states and for all pulsing treatment are ranging from 0.06 eV to 0.11 eV, which validates the approximation of low voltages during the measurement. It can be observed that in the low pulse voltage regime [ $V_{\text{pulse}} < V_c(N)$ ],  $E_t^{\text{HRS}}$  is voltage independent, but decreases with increasing  $N$  as a consequence of the decrease of  $E_t^{\text{HRS}}$ , due to the pulsing protocol utilized. When  $V_{\text{pulse}} \geq V_c(N)$ ,  $E_t^{\text{HRS}}$  became  $N$  nearly independent and increases linearly with  $V_{\text{pulse}}$ , in accordance with the results shown in the section "Cyclic electric field stress tests".

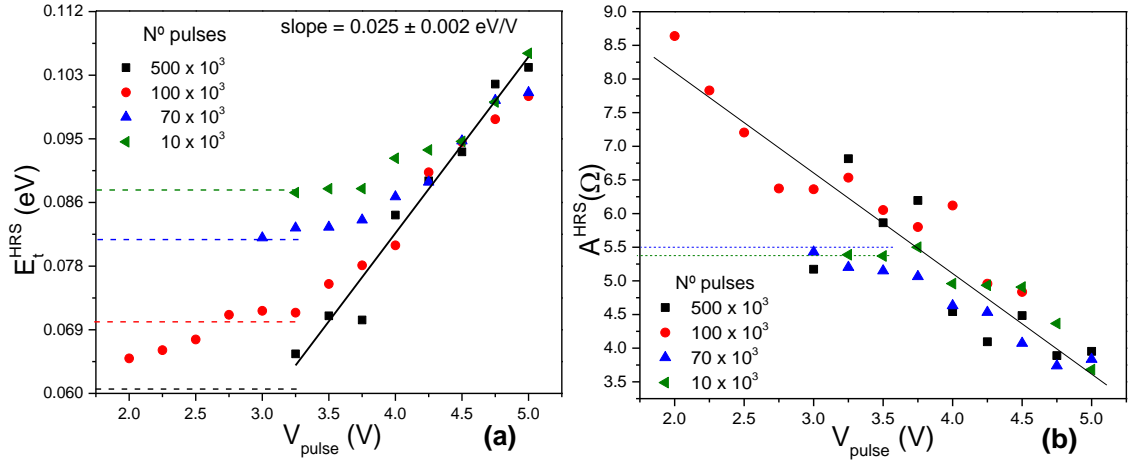


Figure 3.18: (a) Trap energy level of the HRS ( $E_t^{HRS}$ ) as a function of  $V_{pulse}$ , for different number  $N$  of applied pulses per burst. (b) Coefficient  $A$  for the HRS state as a function of  $V_{pulse}$  at different number of pulses per burst. The dashed lines correspond to the value of the trap energy level ( $E_t^{LRS}$ ) (a) or the coefficient  $A$  (b) for the LRS, which are practically  $V_{pulse}$  – independent. The line indicates a linear fit of the data for  $V_{pulse} > V_c(N)$ .

$A$  as a function of  $V_{pulse}$  for different  $N$  pulses is shown in figure 3.18b. Besides its noisy behavior, two regions can be distinguished as for the  $E_t^{HRS}$ . A pulsing independent region for  $V_{pulse} < V_c(N)$  and, a nearly linear tendency to decrease for  $V_{pulse} \geq V_c(N)$ . As mentioned previously, our results indicate that the main conduction mechanism through the Au/YBCO interface is the PF emission. This implies that the interface active region can't be in a metallic-like state, even in the LRS at all temperatures studied. This strongly indicates that the average oxygen vacancy ( $\delta$ ) should be roughly in the 0.7 – 1.0 range, as it was shown that the orthorhombic phase is metallic and the low oxygen content tetragonal phase is insulating with a broad range of reported resistivities (4 to 4000 mΩ.cm) [35] [36] [37].

Oxygen vacancy zones can then be considered as the positively charge traps that will capture electrons, impeding hole mobility. As mentioned, the oxygen vacancies are associated with the microscopic origin of the bipolar RS effect [11]. According to these results, the fact that  $E_t^{HRS}$  increases with increasing  $V_{pulse}$  may indicate that the oxygen are not removed uniformly from the YBCO lattice, but in a correlated manner, generating oxygen depleted spots which are the cause of the increase observed in  $E_t^{HRS}$  for  $V_{pulse} \geq V_c(N)$ .

On the other hand, it was shown [36] [37] that the electrical conduction of the low oxygen content YBCO is dominated by a 2D variable range hopping conduction (2D-VRH) as oxygen vacancies induces disorder in the electronic potential [38]. In the 2D-VRH conduction, the conductivity can be expressed as:  $\sigma = \sigma_0 e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/3}}$  where  $T_0$  is a parameter related to the localization length and to the density of states at the Fermi energy band and  $\sigma_0 = nq^2 v_{ph} l^2 / k_B T$  with  $n$  the carrier density,  $q$  the electron charge,  $v_{ph}$  a characteristic phonon assisted hopping frequency and  $l$  the hopping distance.

To safeguard the difference encountered in the conduction mechanism of our results and the reported ones, we proposed a scenario where part (or the totality) of the hopping carriers can be trapped in the deeper potential wells associated with the ones generated by the RS process.

If we consider that the available carriers that are affected by the 2D-VRH mechanism are only those who were detrapped ( $n_i$ ) from the deeper PF traps:  $n_i = n_t e^{-E_t/k_B T}$ , where we are assuming that the density of traps ( $n_t$ ) is greater or equal to the total carrier density ( $n$ ).

As the disorder that produces the 2D-VRH conduction can be associated with an oxygen vacancy random distribution, which could produce trapping centers for the carriers that yield to a PF emission, both conduction mechanisms can coexist or dominate depending on different factors. Then, is possible to reach an expression for the interface resistance in function of the voltage and temperature:

$$R = \frac{d n \rho_0^{YBCO}}{S n_t} e^{\left[ \left( \frac{T_0}{T} \right)^{1/3} + \frac{E_t}{k_B T} - BV^{0.5} \right]} \quad (9)$$

where  $S$  is the conducting area,  $\rho_0^{YBCO}$  the inverse of the pre-exponential factor of the 2D-VRH conduction of the YBCO without the influence of the deeper PF traps.

According to Eq. 9, 2D-VRH mechanism will be dominant for temperatures  $T > T_L$  with  $T_L = \left( \left( \frac{E_t}{k_B} \right)^3 / T_0 \right)^{0.5}$ . While for  $T < T_L$ , the conduction should be of the PF type. On other words, depending on the degree of disorder, energy trap level and temperature, low oxygen content YBCO can intrinsically have 2D-VRH or PF dominating regimes. A sketch of this possible scenario is presented in figure 3.19.

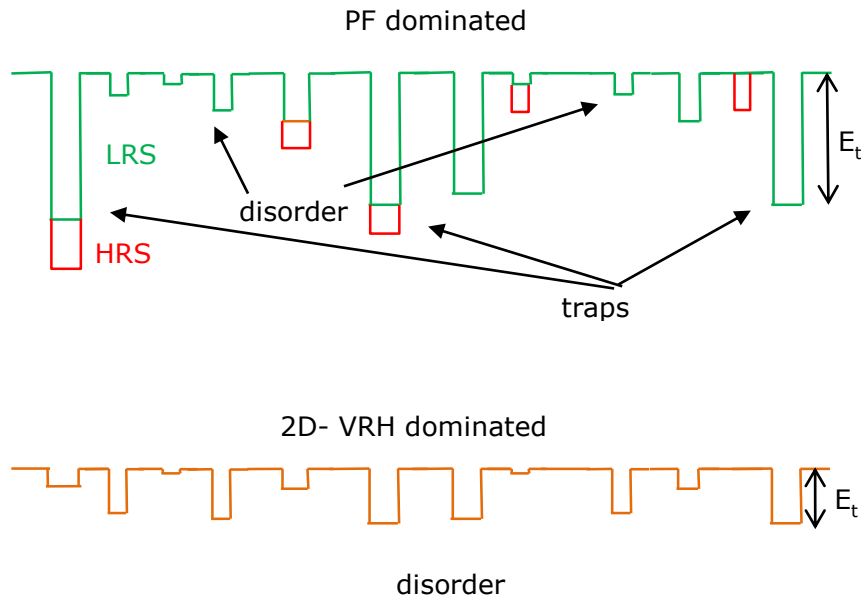


Figure 3.19: Schematic representation of the spatial distribution of the disordered electronic potential background with deep traps (P-F dominated transport) and with shallow traps (2D-VRH dominated transport). In the former case, the increasing electric pulses produce deeper traps, clearly differentiated from the background, while in the latter case, traps and background disorder are indistinguishable.

The low conductivity of the pristine YBCO in contact with the Au interface may be a consequence of the higher oxidation energy of Au when compared to YBCO. One possibility (schematized in figure 3.20) is that Au deplete oxygen from the interfacial YBCO, generating a disordered potential with traps to the charge carriers. If we

assume that this interfacial YBCO has a mean density of vacancies of  $\delta \approx 0.7$  to 1 per unit cell volume ( $n_t \sim 6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) in the LRS and on the HRS and resistivities  $\rho_0^{\text{YBCO}}$  ranging from 4 m $\Omega$ .cm to 4000 m $\Omega$ .cm, respectively, the conduction area  $S$  can be roughly estimated by considering Eq. 9 and the low voltage measurements of the contact resistance at 300 K. The obtained values,  $S^{\text{LRS}} \sim 1 \times 1 \mu\text{m}^2$  and  $S^{\text{HRS}} \sim 100 \times 100 \mu\text{m}^2$ . This values indicate the filamentary nature of the area modified by the RS pulsing treatments. The increase of  $S^{\text{HRS}}$ , probably related to the dispersive diffusion of oxygen, determines the decrease of  $A$  with  $V_{\text{pulse}}$  (see figure 3.18b), although  $\rho_0^{\text{YBCO}}$  increases with increasing  $\delta$ . Local measurements of the oxygen content near the interface are needed to prove the validity of this sketched scenario.

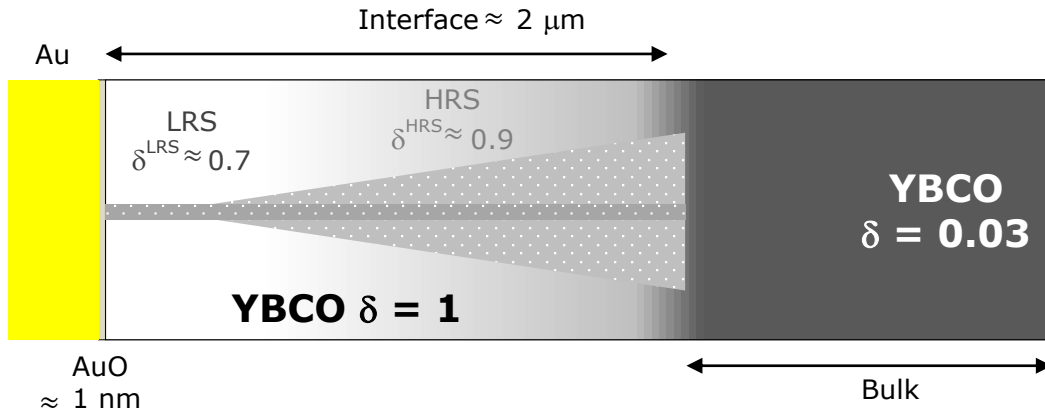


Figure 3.20: Sketch of the Au / YBCO interface. The PF IV characteristics indicate that the interfacial YBCO corresponds to  $\sim 1000 \times 1000 \mu\text{m}^3$  volume with a random distribution of vacancies, although spots of many surrounding vacancies acting as carrier-traps should be formed. After the set pulsing treatment, a  $\sim 1 \times 1 \mu\text{m}^2$  conducting filament is formed in the LRS by electromigration of oxygen from the bulk, in accordance to previous models [11]. The oxygen content of this filament can be increased up to the optimum oxygen content, creating a superconducting filament of reduced geometric factor [10]. Oxygen from this filament is removed when the reset pulses are applied, generating the HRS, which corresponds to a less conducting and thicker filament ( $\sim 100 \times 100 \mu\text{m}^2$ ), probably of conical shape [39].

## Ag/LSMO & Ag/LSCO

As mentioned previously, the Ag/LSMO and Ag/LSCO systems behaves different from the (Au, Pt)/YBCO in function of temperature (see figure 3.4). We'll show in this section that the observed difference is due to the different conduction mechanism that dominates in each interface. We have shown that in (Au, Pt)/YBCO, the conduction is dominated by the PF emission for both sates of the RS.

In figure 3.21 we show the IV curves for both (a) Ag/LSMO and (b) Ag/LSCO interfaces ( $R^-$ ) along with the logarithmic derivate (Eq. 7) in the inset. Although, both curves are not identic, there are some similarities between them that are very different from the (Au,Pt)/YBCO system.

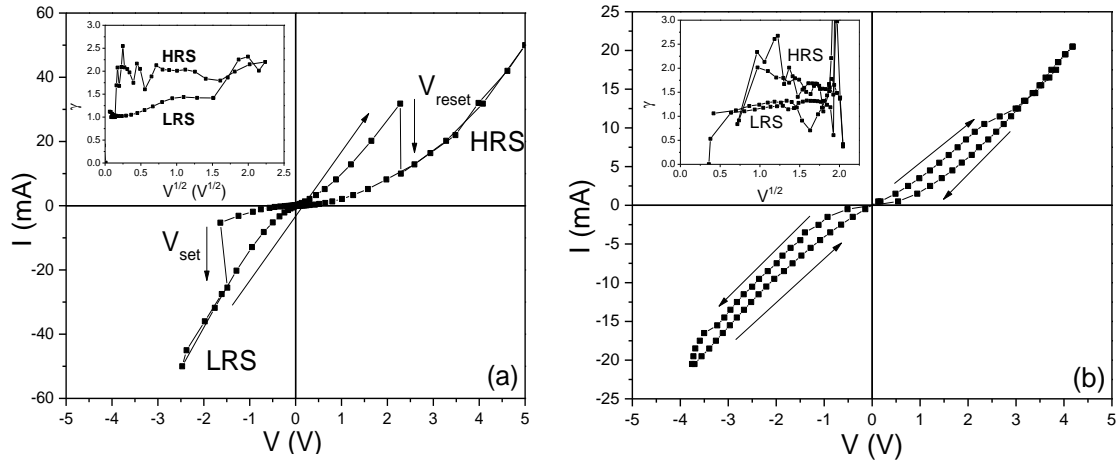


Figure 3.21: (a) IV curve for the Ag/LSMO interface ( $R^-$ ) at room temperature. Both states of the RS are marked in the figure along with the voltages of set and reset. (b) IV curve for the Ag/LSCO interface ( $R^-$ ) at room temperature. The inset of both figures shows the logarithmic derivate of the curve according with the Eq. 7.

Both systems show a clear bipolar RS switching effect. The Ag/LSMO shows a “jump” in the curve where either  $V_{set}$  or  $V_{reset}$  takes place while the Ag/LSCO interface shows a smoother transition between HRS and LRS. When studied the logarithmic derivatives, we observed that both states show a  $\gamma$  almost independent of the applied voltage and with a value close to 1 for the LRS and near 2 for the HRS which indicates that the conduction mechanisms in these systems is the Space Charge Limited Conduction (SCLC). In SCLC dominated systems, (which as the PF emission, is also a bulk limited conduction) the current is limited by shallow traps located inside the oxide. The IV characteristics in the  $\log(I) - \log(V)$  plane is bounded by 3 limited curves: ohm’s law ( $I \propto V$ ), Child’s law ( $I \propto V^2$ ), and SCLC with traps ( $I \propto V^{l+1}$ ).

In figure 3.22 we show the same IV curves of figure 3.21 in the  $\log - \log$  plane. As it can be seen, the results are similar to those obtained utilizing the logarithmic derivate. This results imply that while the HRS of both interfaces seems to be dominated by an SCLC conduction, the LRS is either ohmic or SCLC dominated but it remains near the ohmic region thought the measured IV curved.

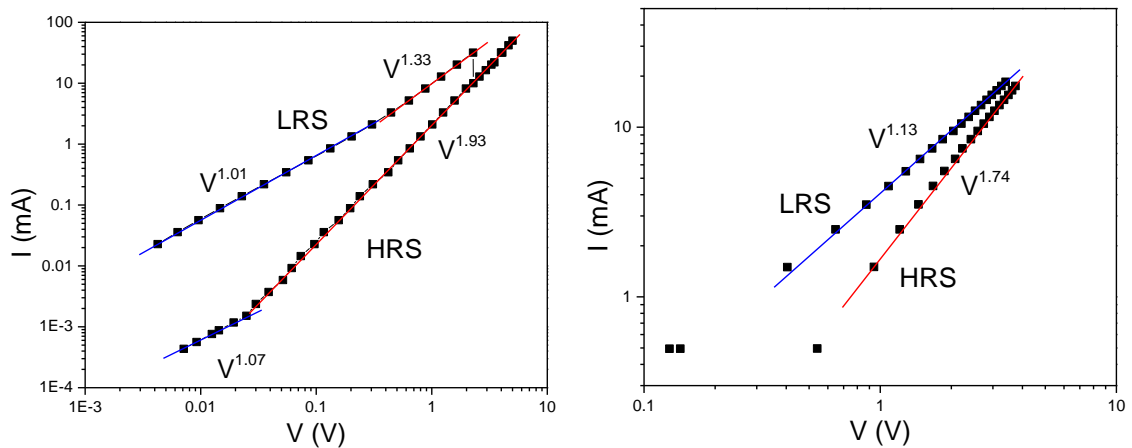


Figure 3.22: Relation of the  $\log(I)$  vs.  $\log(V)$  for the negative voltage range ( $V_{reset}$  transition) for (left) Ag/LSMO and (right) Ag/LSCO interfaces.

Additionally can be noted that in the Ag/LSMO interface, for the HRS state, the transition from the ohmic region to the Child's law can be observed while in the Ag/LSCO system cannot. This is due to the resolution of the experimental setup utilized which in the case of the LSCO thin film didn't allow the accurate measurement of small signals.

In order to gain insight of the difference between the LRS and HRS state we performed IV curves for the Ag/LSCO interface at different temperatures (figure 3.23).

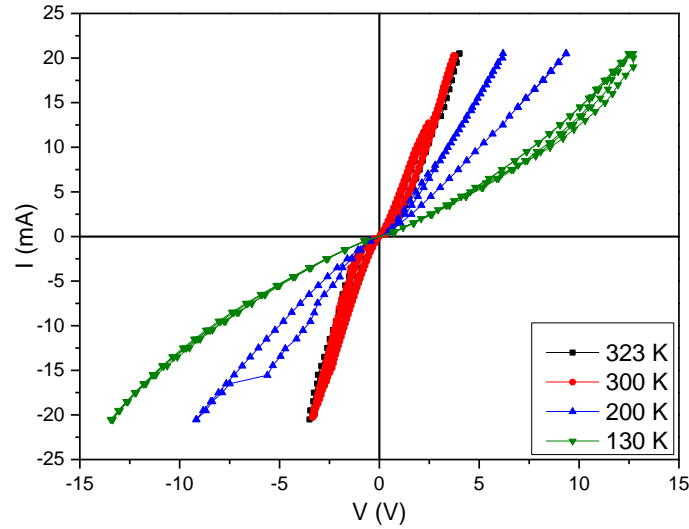


Figure 3.23: IV curves for the Ag/LSCO interface ( $R^-$ ) at different temperatures.

In the figure, it can be observed that for the low temperature measurements the voltage reached is higher, due to the fact that the current is the control parameter and both states of the RS show semiconducting-like behavior (not shown here). It also can be seen that for lower temperatures, the amplitude of the RS is lower in accordance of the RSHL measurements (figure 3.4).

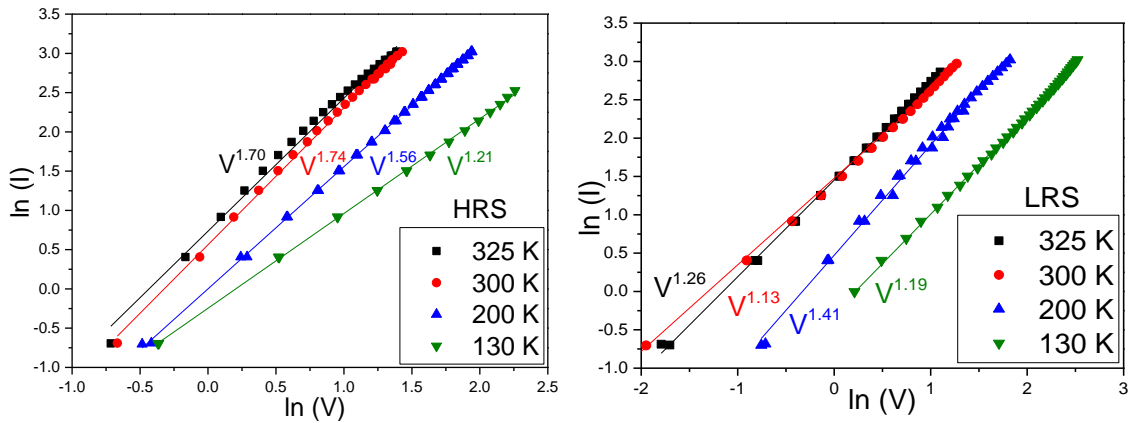


Figure 3.24:  $\ln(I)$  vs.  $\ln(V)$  for the (left) HRS and (right) LRS states of the RS in the Ag/LSCO interface ( $R^-$ ) at different temperatures.

The figure 3.24 shows the  $\ln(I)$  vs.  $\ln(V)$  for both states of the RS process where it can be observed that the current follows a power law behavior with an exponent between 1 and 2. Although the SCLC conduction satisfactorily account for the observed behavior of the Ag/LSMO at room temperature, it doesn't quite explain the observed exponent in Ag/LSCO in function of temperature since it doesn't allow exponents between 1 and 2.

After careful trials, we determine that all the results observed (for both states and all temperatures) fit well a quadratic law between the current and the voltage. This scenario, where the current follows the law described in Eq. 10, implies that additionally to the SCLC dominated region, a parallel ohmic resistance is being measured.

$$I = A V^2 + B V; A = \frac{9\epsilon\mu_p S}{8L^3} \quad (10)$$

where  $A$  is the coefficient of the Child's law with  $L$  the length of the conduction channel,  $S$  the section,  $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$  the oxide permittivity and  $\mu_p$  the carrier mobility.  $B$  is a coefficient that depends on the parallel resistance which its conduction is not SCLC dominated.

Utilizing the Eq. 10 to fit the data from figure 3.23 we obtained the coefficients  $A$  and  $B$  for each temperature. Both coefficients should have a temperature dependency:  $A$  through the carrier mobility and  $B$  through the resistance of the bulk LSCO sample. In systems where the conduction is dominated by the SCLC it was shown that the carrier mobility is a thermally activated process and follows an Arrhenius law [40]:

$$\mu_p(T) = \mu_0 e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} \quad (11)$$

In figure 3.25a we have plotted the coefficient  $A$  vs.  $T^{-1}$  showing the good agreement between the Arrhenius law and our data indicating that the supposition that  $A$  is linked to a SCLC mechanism is consistent with the data. In the figure can be observed that both states of the RS process have the same activation energy ( $\Delta \sim 23$  meV) and that the RS do not change this value.

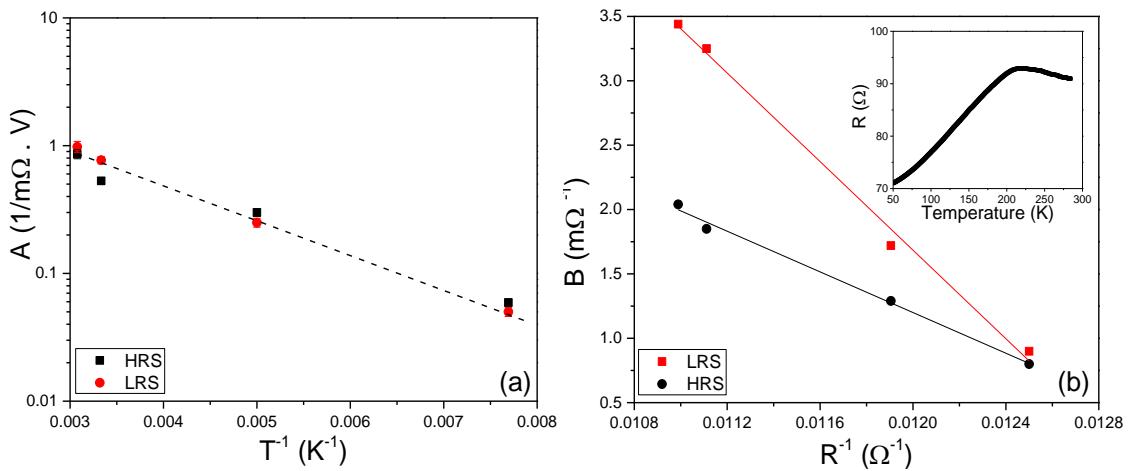


Figure 3.25: (a) Arrhenius-like plot for the coefficient  $A$  of Eq. 10. It can be seen that both states of the RS have the same activation energy ( $\Delta \sim 23$  meV). (b) Coefficient  $B$  of the Eq. 10 vs. the inverse of the resistance of the LSCO measured with the 4w technique, at the temperatures where the IV curves were taken. The inset show the resistance of the bulk LSCO measured with 4 wires in function of the temperature.



Since the LSCO bulk resistance have a non-trivial relationship with temperature (showed in the inset of figure 3.25b) it was difficult to find a relationships to express  $B$  in function of the temperature. This is way we plotted this coefficient in function of the inverse of the resistance of the LSCO sample measured with the 4 wire technique at the temperature where the IV curve where performed (figure 3.25). As it can be seen in the figure, there is a linear relationship for both states of the RS. However, a difference of behavior between the LRS and HRS can be clearly observed. Since  $A$  doesn't change with the RS, it can be estimated that the entirely memory behavior comes from the  $B$  coefficient. Additionally, the proportionality found in  $B$  with the bulk resistance can indicate that the change in resistance observed in the RS process is liked with a geometric factor rather an intrinsic property of the oxide.

In summary, our results imply that two phases are generated in the Ag/interface:

- 1) A SCLC dominated phase, which is responsible for the non-linear behavior of the IV curves, but it isn't affected by the RS.
- 2) An ohmic phase, electrically connected in parallel with the SCLC phase, who is responsible for the memory effects observed in the interface.

Similar results were obtained in Ag/La<sub>0.325</sub>Pr<sub>0.3</sub>Ca<sub>0.375</sub>MnO<sub>3</sub> interfaces where a similar model was proposed by the authors [41].

This results indicate that the difference observed in the relative amplitude of the RSHL (figure 3.4) in function of temperature is due to the different conduction mechanism that governs in the systems. In the (Au,Pt)/YBCO a FP emission was observed and it is normal to assume that when the temperature increases the traps become less effective, thus decreasing the memory effect in accordance with the observed in RSHL and time relaxation studies. On the other hand, both Ag/LSMO and Ag/LSCO are dominated by the SCLC, although this mechanism is not responsible for the memory effect and a parallel resistance had to be taken into account.

# Conclusions

In this work we studied the RS effect in 3 different interfaces: (Au,Pt)/YBCO (bulk), Ag/LSMO (bulk) and Ag/LSCO (100 nm thin film).

After a thorough characterization of the thin film LSCO, we conclude that the sample have a good epitaxial growth with no impurities and good crystallinity with little or no effect of the substrate. The thin film presents electrical and magnetic properties similar to the reported in the bulk LSCO for the studied composition.

We have shown that the temperature dependence of the resistance shift in the RHSL coincides with the difference of the resistances between the HRS and LRS states obtained during a RS process at room temperature. This result indicates that although the thermal energy modifies the oxygen diffusion responsible of the RS, the main effect of temperature is associated with the temperature dependence of the resistance of a set of conducting filaments near the interface, which can be broken or restored by the pulsing treatment, regardless of the temperature at which the process was conducted.

We have also studied the time-relaxation characteristics of the nonvolatile resistance state as a function of temperature and applied pulsing power. We find that the remnant resistance relaxation after the switching event evolves to an equilibrium value following a stretched exponential law, with a temperature-independent and a switching-power-independent exponent  $n = 0.5$ . Surprisingly, we observe that unlike in ordinary thermal diffusion process, the relaxation time  $\tau$  increases with increasing temperature and switching power. We argue that this behavior can be understood as due to the diffusion of oxygen ions (or oxygen vacancies) moving on a 2D surface (grain boundaries) with a temperature-dependent density of trapping centers.

Proof of concept studies confirmed the prediction of the theoretical model of the degradation of the RS effect upon symmetric pulsing treatments. This problem was overcome with an adaptable pulsing protocol utilizing a feedback loop reaching 3500 consecutive switching events without failure.

We have studied the sensitivity of the remnant RS change to the amplitude of cyclic voltage pulses at different temperatures and number of pulses. We showed that if an arbitrarily fixed percentage of resistance change is associated with the failure criteria usually defined in mechanical tests, the electric field equivalent stress-fatigue lifetime curves can be obtained for a device. In this way, we provide the relation between the RS amplitude and the number of applied pulses, at a fixed amplitude and temperature. This relation can be used as the basis to build an error correction scheme. Additionally, this similarity points out that the evolution of the remnant resistance after a cyclic electric field treatment related to the process of accumulation of vacancies near the metal-oxide interface has a strong physical resemblance to the propagation of defects in materials subjected to cyclic mechanical stress tests.

Additionally, transport measurements performed on Au/YBCO as function of temperature and electric field showed an electrical conduction dominated by a PF emission mechanism. As this is a bulk property of the interfacial YBCO, we inferred that in a 1-2  $\mu\text{m}$  region near the interface, YBCO is oxygen-depleted, in a way that favors the existence of traps for the carriers. The energy level of these traps ( $E_t$ ) can be increased linearly by increasing the amplitude of the voltage pulses. This result can be interpreted as an indication that the electromigration of oxygen may not be produced randomly but in a correlated manner. The number of applied pulses  $N$  produces less changes on  $E_t$  than those obtained by increasing  $V_{\text{pulse}}$ , in accordance

to a previously stated similarity with the stress-lifetime Basquin law. We also proposed a simple description of the intrinsic transport scenario for oxygen-depleted YBCO, where the VRH carriers may be trapped by oxygen vacancies, yielding to a PF emission or to a VRH conduction, with or without non-linear effects, depending on the temperature range explored. Finally, an estimation of the conduction area of both the device states support the assumption of the filamentary nature of the zone influenced by the pulsing treatments.

The IV measurements in Ag/LSCO interface in function of temperature strongly indicates that the system is composed by two phases electrically connected in parallel. A SCLC dominated phase, which is responsible for the non-linear behavior of the IV curves, but it isn't affected by the RS. An ohmic phase was found responsible for the memory effects observed in the interface. The relationship between the coefficient  $B$ , related to the ohmic phase, and the resistance of the bulk LSCO suggests that the change induced by the RS process is linked to a geometric factor and not to some change of an intrinsic property of the oxide.

### Future work

All the results of our work strongly suggest that the RS effect is due to the electro-migration of oxygen vacancies in a region near the metal/oxide interface. Furthermore, our results explain both states of the RS (HRS and LRS) as a change in the resistance of a filament embedded in an insulating matrix inside the oxide in the region near the interface.

In order to corroborate our hypothesis, it is necessary to study the system, *in situ*, with some direct observation technique such as High Resolution Transmission electron Microscopy (HRTEM) or Conducting Atomic Force Microscopy (CAFM) to prove that in fact the zone affected by the voltage pulses is limited to a region near the interface. Additionally, as we explained the observed resistance change as field-assisted oxygen vacancy migration, spectroscopic techniques with sub-micrometer resolutions [X-ray Absorption Spectroscopy (XAS), X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) or X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)] are extremely useful to determine the validity of our propositions and to create microscopic models of the RS.

# References

- [1] ITRS, The International Technology Roadmap for Semiconductors, 2013.
- [2] R. Waser y M. Aono, "Nanoionics-based resistive switching memories." *Nature materials*, vol. 6, nº 11, pp. 833-40, 2007.
- [3] A. Sawa, "Resistive switching in transition metal oxides" *Materials today*, vol. 11, nº 6, pp. 28-36, 2008.
- [4] K. Fujiwara, T. Nemoto, M. J. Rozenberg, Y. Nakamura y H. Takagi, "Resistance Switching and Formation of a Conductive Bridge in Metal/Binary Oxide/Metal Structure for Memory Devices" *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 47, nº 8, pp. 6266-6271, 2008.
- [5] S. H. Chang, S. C. Chae, S. B. Lee, C. Liu, T. W. Noh, J. S. Lee, B. Kahng, J. H. Jang, M. Y. Kim, D.-W. Kim y C. U. Jung, "Effects of heat dissipation on unipolar resistance switching in Pt-NiO-Pt capacitors" *Applied Physics Letters*, vol. 92, nº 18, p. 183507, 2008.
- [6] D.-H. Kwon, K. M. Kim, J. H. Jang, J. M. Jeon, M. H. Lee, G. H. Kim, X.-S. Li, G.-S. Park, B. Lee, S. Han, M. Kim y C. S. Hwang, "Atomic structure of conducting nanofilaments in TiO<sub>2</sub> resistive switching memory." *Nature nanotechnology*, vol. 5, nº 2, pp. 148-53, 2010.
- [7] K. M. Kim, D. S. Jeong y C. S. Hwang, "Nanofilamentary resistive switching in binary oxide system; a review on the present status and outlook." *Nanotechnology*, vol. 22, nº 25, p. 254002, 2011.
- [8] S. Tsui, a. Baikarov, J. Cmaidalka, Y. Y. Sun, Y. Q. Wang, Y. Y. Xue, C. W. Chu, L. Chen y a. J. Jacobson, "Field-induced resistive switching in metal-oxide interfaces" *Applied Physics Letters*, vol. 85, nº 2, p. 317, 2004.
- [9] C. Lenser, a. Kuzmin, J. Purans, a. Kalinko, R. Waser y R. Dittmann, "Probing the oxygen vacancy distribution in resistive switching Fe-SrTiO<sub>3</sub> metal-insulator-metal-structures by micro-x ray absorption near-edge structure" *Journal of Applied Physics*, vol. 111, nº 7, p. 076101, 2012.
- [10] C. Acha y M. J. Rozenberg, "Non-volatile resistive switching in the dielectric superconductor YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>." *Journal of physics: Condensed matter*, vol. 21, nº 4, p. 045702, 2009.
- [11] M. J. Rozenberg, M. J. Sánchez, R. Weht, C. Acha, F. Gomez-Marlasca y P. Levy, "Mechanism for bipolar resistive switching in transition-metal oxides" *Physical Review B*, vol. 81, nº 11, p. 115101, 2010.
- [12] Y. Nian, J. Strozier, N. Wu, X. Chen y A. Ignatiev, "Evidence for an Oxygen Diffusion Model for the Electric Pulse Induced Resistance Change Effect in Transition-Metal Oxides" *Physical Review Letters*, vol. 98, nº 14, p. 146403, 2007.

- [13] X. Chen, N. J. Wu, J. Strozier y A. Ignatiev, "Direct resistance profile for an electrical pulse induced resistance change device" *Applied Physics Letters*, vol. 87, nº 23, p. 233506, 2005.
- [14] C. Acha, "Electric pulse-induced resistive switching in ceramic interfaces" *Physica B: Condensed Matter*, vol. 404, nº 18, pp. 2746-2748, 2009.
- [15] P. Stoliar, M. J. Sánchez, G. Patterson y P. I. Fierens, "Thermal effects on the switching kinetics of silver/manganite memristive systems" *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 47, p. 435304, 2014.
- [16] M. Quintero, P. Levy, M. J. Sánchez, F. Gomez-Marlasca y M. J. Rozenberg, "Mechanism of Electric Pulse Induced Resistance Switching in manganites" *Physical Review B*, vol. 11, p. 114511, 2007.
- [17] S. Tsui, C. Salvo y M. Lopez, "Suppression of multi-level bipolar resistive switching in Ag/Pr<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> interfaces at low temperatures" *Journal of Applied Physics*, vol. 112, nº 11, p. 114511, 2012.
- [18] K. Daoudi, T. Tsuchiya, T. Nakajima, a. Fouzri y M. Oueslati, "Epitaxial growth of La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub> thin films on SrTiO<sub>3</sub> substrates by metal/organic deposition" *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 506, nº 2, pp. 483-487, 2010.
- [19] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change. I General Theory" *The Journal of Chemical Physics*, vol. 7, nº 12, p. 1103, 1939.
- [20] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei" *The Journal of Chemical Physics*, vol. 8, nº 2, p. 212, 1940.
- [21] M. D. Donsker y S. R. Varadhan, "Asymptotics for the wiener sausage" *Communications on Pure and Applied Mathematics*, vol. 28, p. 525, 1975.
- [22] A. Berezhkovskii, Y. Makhnovskii y R. Suris, "Kinetics of diffusion-controlled reactions" *Chemical Physics*, vol. 137, p. 41, 1989.
- [23] S. Yuste, G. Oshanin, K. Lindenberg, O. Bénichou y J. Klafter, "Survival probability of a particle in a sea of mobile traps: A tale of tails" *Physical Review E*, vol. 78, nº 2, p. 021105, 2008.
- [24] R. Mogilevsky, R. Levi-Setti, D. B. Buchholz, R. P. H. Chang y B. W. Veal, "Direct measurements of room-temperature oxygen diffusion in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>" *Physical Review B*, vol. 49, nº 9, pp. 6420-6423, 1994.
- [25] G. Ottaviani, C. Nobili, F. Nava, M. Affronte, T. Manfredini, F. C. Maticcotta y E. Galli, "Oxygen in-diffusion processes in tetragonal YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> oxide" *Physical Review B*, vol. 39, p. 9069, 1989.
- [26] J. X. Zhang, G. M. Lin, Z. C. Lin, K. F. Liang, P. C. W. Fung y G. G. Siu, "An investigation of the migration of oxygen deficiencies in the superconductor YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>" *Journal of physics: Condensed matter*, vol. 1, p. 6939, 1989.
- [27] F. Gomez-Marlasca, N. Ghenzi, P. Stoliar, M. J. Sánchez, M. J. Rozenberg, G. Leyva y P. Levy, "Asymmetric pulsing for reliable

operation of titanium/manganite memristors" *Applied Physics Letters*, vol. 98, nº 12, p. 123502, 2011.

- [28] N. Ghenzi, M. J. Sánchez, M. J. Rozenberg, P. Stoliar, F. G. Marlasca, D. Rubi y P. Levy, "Optimization of resistive switching performance of metal-manganite oxide interfaces by a multipulse protocol" *Journal of Applied Physics*, vol. 111, nº 8, p. 084512, 2012.
- [29] W. Schütz, "A history of fatigue" *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 54, nº 2, p. 263, 1996.
- [30] B. Moeckly, D. Lathrop y R. Buhrman, "Electromigration study of oxygen disorder and grain-boundary effects in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  thin films" *Physical Review B*, vol. 47, nº 1, pp. 400-417, 1993.
- [31] S. B. Lee, S. C. Chae, S. H. Chang, J. S. Lee, S. Seo, B. Kahng y T. W. Noh, "Scaling behaviors of reset voltages and currents in unipolar resistance switching" *Applied Physics Letters*, vol. 93, p. 212105, 2008.
- [32] S. Suresh, *Fatigue of Materials*, Cambridge University Press, 1998.
- [33] J. Kohout, "Temperature dependence of stress-lifetime fatigue curves" *Fatigue Fracture of Engineering Materials and Structures*, vol. 23, nº 12, pp. 969-977, 2000.
- [34] F.-C. Chiu, "A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films" *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2014, p. 1, 2013.
- [35] B. Wuyts, V. Moshchalkov y Y. Bruynseraede, "Resistivity and Hall effect of metallic oxygen-deficient  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  films in the normal state." *Physical review B*, vol. 53, nº 14, pp. 9418-9432, 1996.
- [36] A. Matsushita, T. Oguchi, K. Kimura, T. Matsumoto, T. Hatano, K. Ogawa y S. Takayanagi, "Low temperature specific heat and electrical resistivity in orthorombic  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$  and tetragonal  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ " *Japanese Journal of Applied Physics.*, vol. 26, p. 1953, 1987.
- [37] F. P. Milliken, T. Doderer, R. H. Koch y C. C. Tsuei, "Transport in insulating  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ " *Physical review B*, vol. 62, p. 9143, 2000.
- [38] B. I. Shklovskii y A. L. Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors*, Springer Berlin Heidelberg, 1984.
- [39] K. M. Kim y C. S. Hwang, "The conical shape filament growth model in unipolar resistance switching of  $\text{TiO}_2$  thin film" *Applied Physics Letters*, vol. 94, nº 12, p. 122109, 2009.
- [40] P. W. Blom, M. J. M. de Jong y M. G. van Munster, "Electric-field and temperature dependence of the hole mobility on poly (p-phenylene vinylene)" *Physical review B*, vol. 55, p. 656, 1997.
- [41] F. Gomez-Marlasca, N. Ghenzi, A. G. Leyva, C. Albornoz, D. Rubi, P. Stoliar y P. Levy, "Modeling electronic transport mechanisms in metal-manganite memristive interfaces" *Journal of Applied Physics*, vol. 113, nº 14, p. 144510, 2013.

# Version française de la thèse

Par la suite est présenté comme version en langue française un résumé de la thèse qui est basé sur la version espagnole. Le texte et les figures sont repris partiellement avec une structure résumée et une nouvelle notation des figures et références.

## Introduction

Du fait que l'actuelle technologie CMOS (de l'anglais 'Complementary Metal-Oxyde-Semiconductor') atteint ses limites concernant la taille des dispositifs [1], l'industrie des semiconducteurs doit faire face à deux défis majeurs liés à l'élargissement de la technologie des circuits intégrés à des nouvelles applications et au delà de la limite d'échelle des CMOS.

Le premier défi vise à mener à bout la technologie CMOS au delà de ses limites en termes de densité et fonctionnalité à travers l'intégration de nouvelles technologies de mémoires à haute vitesse, haute densité et basse consommation dans les circuits CMOS. Il y a un nombre de matériaux et structures alternatives qui ont le potentiel de permettre des plus petits dispositifs avec moins de dispersion des porteurs et donc plus efficace énergétiquement.

Un autre défi est celui d'étendre le traitement de l'information de façon substantielle au delà de ce qui est fait par la technologie CMOS en utilisant une combinaison innovante de nouveaux dispositifs, de nouvelles approches d'interconnexion et d'architectures, et éventuellement inventer une nouvelle plateforme de traitement de l'information. Ces dispositifs, au delà du CMOS, possédant la possibilité de permettre le traitement de l'information avec des variables d'états autre que la charge, comme par exemple le spin, ce qui pourrait représenter un gain substantiel en terme d'efficacité énergétique.

Les cellules RRAM (de l'anglais 'Resistive Random Access Memories') ont une structure simple type condensateur composée d'un matériau isolant ou semiconducteur en sandwich entre deux électrodes métalliques. Elles ont une haute densité avec un bas coût ce qui est une des raisons pour laquelle elles sont très prometteuses et attirent l'attention en tant que candidat pour la prochaine génération de mémoires non-volatiles [1] [2] [3].

Le principe de fonctionnement de ces mémoires est la commutation résistive (RS de l'anglais 'resistive switching') qui est un changement réversible de la résistance contrôlé par un champ électrique externe. Le mécanisme microscopique sous-jacent au RS n'a pas encore atteint un consensus. Les différentes cellules RS seront classées d'après leur courbes I-V en unipolaire ou bipolaire :

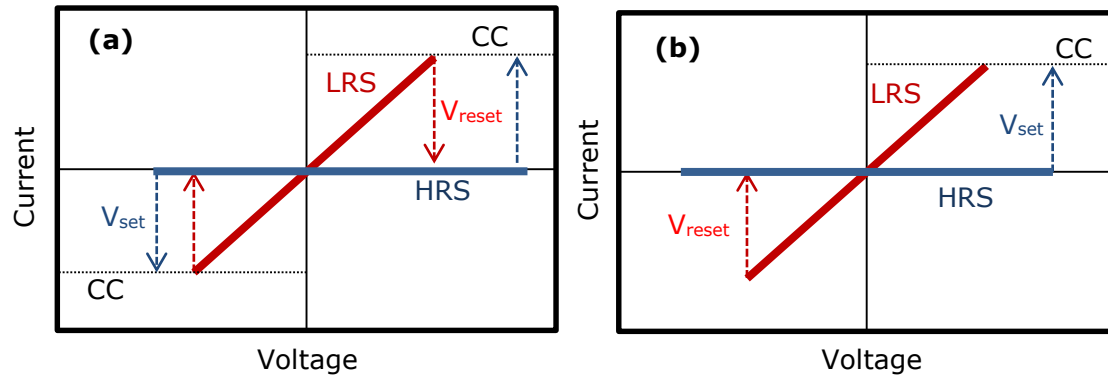


Figure 1.1: Les deux types de RS. CC est le courant limité. (a) Unipolaire: le voltage de 'set' est toujours plus haut que le voltage de 'reset'. (b) Bipolaire: l'opération de 'set' se fait avec une polarité et celle de 'reset' avec une polarité opposée. Dans certains systèmes, on n'utilise pas de CC.

**Unipolaire:** le RS implique généralement la formation et rupture de filaments conducteurs par des réactions thermochimiques, ce qui change abruptement la résistance. Dans une cellule RS unipolaire, une étape préliminaire de formation (EF de l'anglais 'electroforming') est requise qui initialise la cellule dans son état basse résistance (LRS de l'anglais 'low resistance state'). L'EF ainsi que le passage d'un état haute résistance (HRS de l'anglais 'high resistance state') vers LRS incrémente la conductivité ce qui exige la limitation du courant de limiter le courant (CC compliance current) pour ne pas endommager la cellule. Le passage LRS  $\rightarrow$  HRS se fait par application d'un voltage (plus bas que celui de HRS  $\rightarrow$  LRS et beaucoup plus bas que celui nécessaire à l'EF) qui détruit le chemin filamentaire de conduction (Figure 1.1a). Ce RS est caractéristique des oxydes simples comme par exemple CuO [4], NiO [5], TiO<sub>2</sub> [6] et ZrO<sub>2</sub> [7].

**Bipolaire:** dans ce cas le voltage pour passer d'un état à un autre et de polarité opposé (Figure 1.1b). Le RS serait lié à la migration d'oxygènes et/ou des lacunes d'oxygène qui généreraient de façon réversible un chemin de conduction dans l'oxyde. Ce RS est observé en général dans des oxydes complexes, par exemple Pr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> [8], SrTiO<sub>3</sub> [9] et YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  [10].

Le mécanisme évoqué (migration de lacunes changeant localement la résistance) n'a pas été à ce jour clairement observé [6] [11] [12] [13].

L'objectif de ce travail est de comprendre les mécanismes physiques qui contrôlent le RS et d'en faire ressortir les paramètres clés qui peuvent aider à améliorer la performance des dispositifs mémoires d'un point de vue technologique. En particulier on s'est centré sur l'effet de la température sur le RS qui est un facteur très important [14] [15] [16] [17].

Nous rapportons l'étude du RS dans différentes interfaces métal/oxyde avec or, argent et platine comme métaux et les oxydes complexes YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  (YBCO), La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> (LSMO) et La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub> (LSCO). Ces oxydes ont été choisis car ce sont des systèmes à électrons fortement corrélés dont le comportement physique dépend fortement de la stoechiométrie en oxygène. Ils ont une structure cristalline similaire (type pérovskite) et une haute mobilité d'oxygène.



# Techniques expérimentales

Pour étudier le RS dans l'interface métal/oxyde on utilise 4 électrodes (étiquetées 1, 2, 3 et 4) disposées sur une des faces de l'oxyde (Figure 2.1). Pour YBCO différentes électrodes métalliques (Au, Pt) ont été obtenues par 'sputtering' en utilisant un masque sur lesquelles sont ensuite fixés à la peinture d'argent des fils conducteurs de cuivre (Figure 2.1 gauche). Un arrangement similaire a été utilisé pour LSMO (échantillon céramique) et pour LSCO (film de 100 nm d'épaisseur) avec des électrodes en Ag peintes à la main. Dans tous les cas la largeur des l'électrodes est de l'ordre de 0.4 mm et la séparation moyenne entre électrodes est de 0.4mm à 0.8 mm.

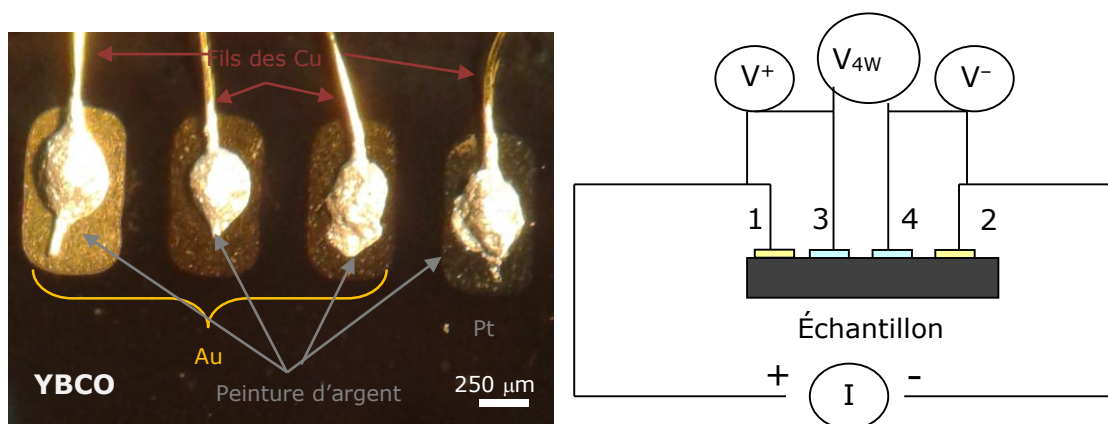


Figure 2.1: (Gauche) Photo de l'échantillon céramique de YBCO avec 3 électrodes d'Au et une de Pt. (Droite) Configuration des contacts utilisés pour étudier le RS. Les électrodes 1-2 sont utilisées pour injecter les pulses de tension (ou courant) et la chute de voltage est mesurée dans les paires 13, 42 ou 34 pour mesurer les jonctions positive ou négative ou la mesure de résistance 4 fils.

Pour les échantillons céramiques (YBCO and LSMO) un générateur d'ondes Agilent 33205A fournit les pulses de voltage d'écriture. Plus précisément un train de pulses (carrés, en nombre variables et d'amplitude jusqu'à 5V) est appliqué aux électrodes 1-2. Chaque application d'un train est suivi d'une lecture, c'est à dire une mesure de la resistance rémanente qui se fait en injectant un petit courant fixe ( $<100 \mu\text{A}$ , source de courant Keithley 220) aux bornes 1 and 2 et en mesurant le voltage (Agilent 34430A nano-voltmètre) entre les électrodes 1 et 3 (resp. 4 et 2). Ceci mesure la résistance près de l'interface de électrode 1 (resp. 2), (on peut négliger une contribution de la résistance de l'oxyde qui, mesurée par la méthode 4 pointes ( $R_{4W}$ ), est petite). On appellera  $R^+$  la résistance ( $V_{13}/I_{12}$ ) et  $R^-$  ( $V_{42}/I_{12}$ ). La température a été mesurée par un thermomètre Pt en particulier pour détecter un autoéchauffement.

Pour les films de LSCO une unité Agilent B2902A (injection de courant) a été utilisée pour l'écriture et la lecture.

Différents protocoles d'écriture ont été utilisés pour étudier différents aspects du RS :

- Cycle d'hystérésis du RS (RSHL de l'anglais 'Resistance Switching Hysteresis Loops'): Le RSHL (Figure 2.2a) reporte des valeurs de lecture obtenus au long du protocole d'écriture suivant des cycles de voltage (  $0 \rightarrow V_{\max} \rightarrow V_{\min} \rightarrow 0$  ) en utilisant soit des trains de  $20 \times 10^3$  pulses carrés , d'amplitude jusqu'à  $\pm 5$  V et 0.1 ms de largeur pour une fréquence de 1 kHz pour les échantillons céramiques. Un pulse unique de 2ms a été utilisé pour le film.
- Mesures de la relaxation temporelle à température fixe ( $77\text{ K} < T < 325\text{ K}$ ): Les mesures de lecture au cours du temps sont faites comme indiqué précédemment. L'état dont la relaxation est à étudier (par exemple HRS) est obtenu par des trains similaires à ceux du RSHL. Pour le film un seul pulse de 2 ms est appliqué. L'amplitude des pulses carrés est variée (de 0.4 W à 2W) afin de modifier la puissance appliquée à l'interface. Lorsque la puissance excède 1 W, un auto réchauffement de 2–4 K est observé et on observe un retour après 20–30 s à la température constante de consigne (fixée à  $\pm 0.5\text{ K}$  près pendant le temps des mesures de relaxation d'environ  $\sim 300$  minutes).
- Essai de fatigue du à un champ électrique cyclique on YBCO (Au, Pt électrodes) à température fixe  $T_0$ : L'essai de fatigue est schématisé Figure 2.2b. Un train de N (de  $10^4$  à  $5 \times 10^5$ ) pulses carré de (100  $\mu$ s largeur at 1 kHz rate) de voltage  $V_{\text{pulse}}$  est appliqué suivis d'un train de N pulses de -5V qui complète le cycle. La résistance rémanente des contacts est mesurée après chaque train (comme précédemment avec toutefois un temps d'attente dans ce cas pour neutraliser des effets d'échauffement). Après l'application du train de N pulses de - 5V (état initial des cycles) l'interface active Au/YBCO est dans un état de basse résistance ( $R(\text{Au})_{\text{LRS}}$ ) et celle de Pt/YBCO dans un état haute résistance ( $R(\text{Pt})_{\text{HRS}}$ ). Il faut remarquer que l'interface Au-YBCO est à terre et des pulses négatifs indiquent que le potentiel est plus haut que ceux de l'électrode de Pt-YBCO. Après on applique un train de 'reset' de N pulses d'amplitude  $V_{\text{pulse}}$  pendant un temps  $t_0$  (de 10 s à 500 s, en fonction de N). On répète la procédure pour un nouveau  $V_{\text{pulse}}$  incrémenté d'une valeur fixe et ce jusqu'à atteindre  $V_{\text{pulse}}^{\max} = 5\text{V}$ .

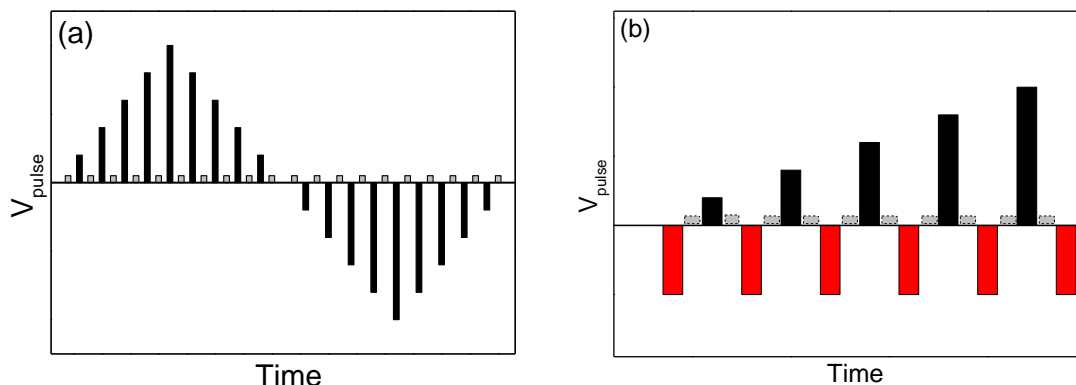


Figure 2.2: Schéma des pulses de tension appliqués en fonction du temps pour (a) RSHL, (b) Essai de fatigue. En gris lecture, en noir écriture, en rouge réinitialisation.

# Résultats et discussions

## Caractérisation des échantillons

Les échantillons céramiques ont été caractérisés pour vérifier la présence d'impuretés et le contenu d'oxygène: LSMO est stœchiométrique alors qu'YBCO contient un défaut d'oxygène de  $\delta \approx 0.03$  (dopage optimal pour les propriétés de supraconductivité).

Le film de LSCO a été élaboré par décomposition métal organique (MOD) par le Dr. Daoudi sur des substrats monocristallins de  $\text{LaAlO}_3$  (LAO) (pour plus de détails voir [18]). Le film a été caractérisé dans ce travail de la façon suivante. La caractérisation des phases et la cristallinité du film ont été étudiées par diffraction des rayons X (XRD) en géométrie Bragg-Brentano avec un diffractomètre BRUKER D8 ayant un faisceau monochromatique  $\text{CuK}\alpha 1$  (0.154060 nm) et un détecteur linéaire LynxEye. Des cartographies d'espace réciproque (RSM de l'anglais 'Reciprocal space mappings') ont été collectés avec un diffractomètre RIGAKU Smartlab équipé d'une anode tournante (Cu, 9 kW). Une optique haute résolution incidente (miroir parabolique 1D et monochromateur deux cristaux Ge en 400) donne un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle ( $\text{CuK}\alpha 1$ ). L'optique de détection a deux séries de fentes de 1.0 mmx10.0 mm, des fentes de sollers ( $2.5^\circ$ ) et un détecteur ponctuel (scintillateur). Les mesures de transport électrique ont été faites par la technique 4 pointes. Les caractérisations magnétiques ont été faites avec un magnétomètre SQUID (Quantum Design, 5 T) à un champ magnétique de 500 Oe pour le mode refroidissement sous champ (FC de l'anglais 'Field Cooled') et sans champ ('zero field cooled' ZFC) entre 5–400 K pour le rang en température.

Les résultats de cette caractérisation montrent un échantillon avec la bonne composition et avec une bonne croissance épitaxiale et une haute cristallinité sans effet du substrat (Figure 3.1) d'où des propriétés magnétiques et de transport similaire à celle des massifs avec une température de Curie (transition magnétique) autour de 210 K liée à un maximum de résistivité, ce qui montre le couplage typique des propriétés magnétique et de transport de ces systèmes.

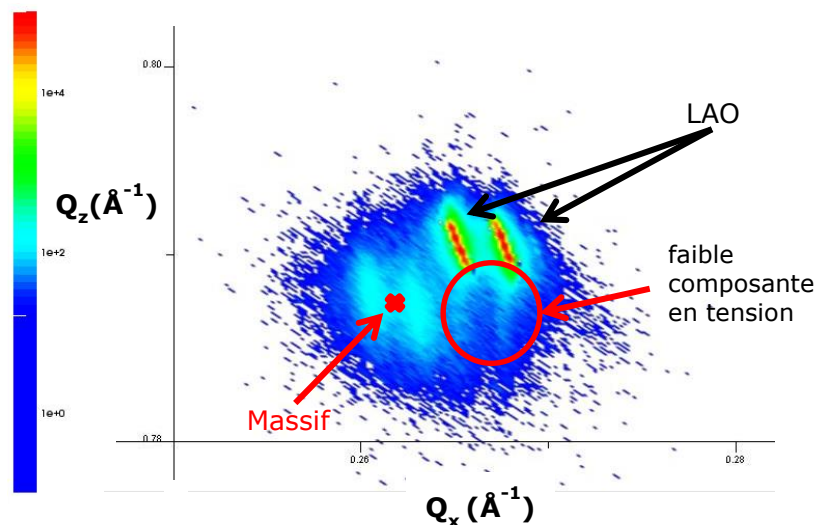


Figure 3.1 RSM pour la réflexion 031 du film LSCO épitaxié sur un substrat de LAO.

## RSHL

Le RS est observé pour tous les systèmes étudiés (Figure 3.2). On observe des effets de relaxation et une mauvaise reproductibilité du LRS ou du HRS.

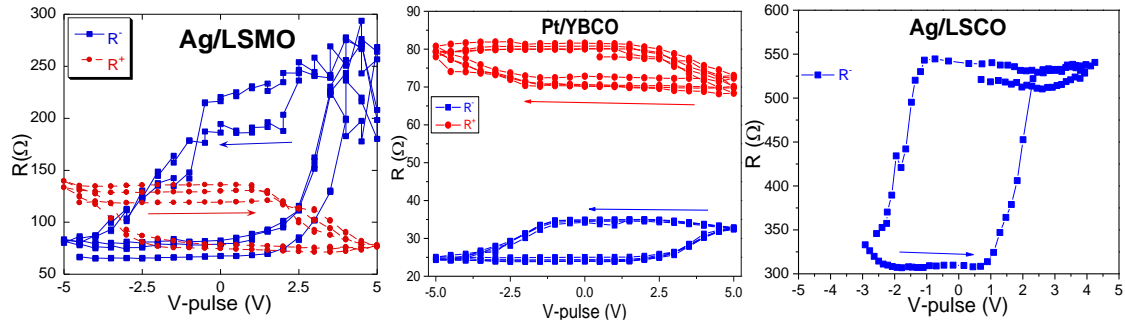


Figure 3.2: RSHL a température ambiante (gauche) Ag/LSMO, (centre) Pt/YBCO, (droite) Ag/LSCO. En fonction de l'amplitude et le signe du pulse de voltage des états HRS et LRS stables peuvent être obtenus. La commutation est bipolaire. Les flèches indiquent le sens de parcours du cycle appliqué.

Les interfaces de Pt/YBCO montrées dans cette section ont un RSHL d'amplitude moindre qu'Au/YBCO mais sont similaires.

La dépendance en température du RSHL ( $R^-$ ) est représentée Figure 3.3. Les résultats de  $R^+$ , (non montrés), sont complémentaires, c'est-à-dire si  $R^-$  commute vers sa valeur LRS,  $R^+$  commute vers HRS [14]. Quand la température décroît on observe une augmentation du rapport HRS/LRS.

La dépendance en température de  $R^-$  dans ses états HRS et LRS (RS à température ambiante) (figure 3-17a du manuscrit en espagnol) montre pour les deux états une dépendance type semiconducteur. En conséquence, la différence des résistances s'accroît lorsque la température décroît. Il est intéressant de remarquer que ceci est similaire au changement de résistance observé dans les RSHL aux mêmes températures. Cette similarité indique que, si l'on considère que le RS à température ambiante entre les états HRS et LRS (ou inversement) peut être dû à une migration d'ion oxygène qui créent /détruisent un ensemble de filament conducteur dans YBCO [11], ce sont le même ensemble de filaments (ou des équivalents) qui sont responsables du RS indépendamment de la température. Dans ce sens le champ électrique induit une distribution spatiale des phases conductrices et isolantes qui ne se modifie pas avec la température à laquelle le pulse est appliquée.

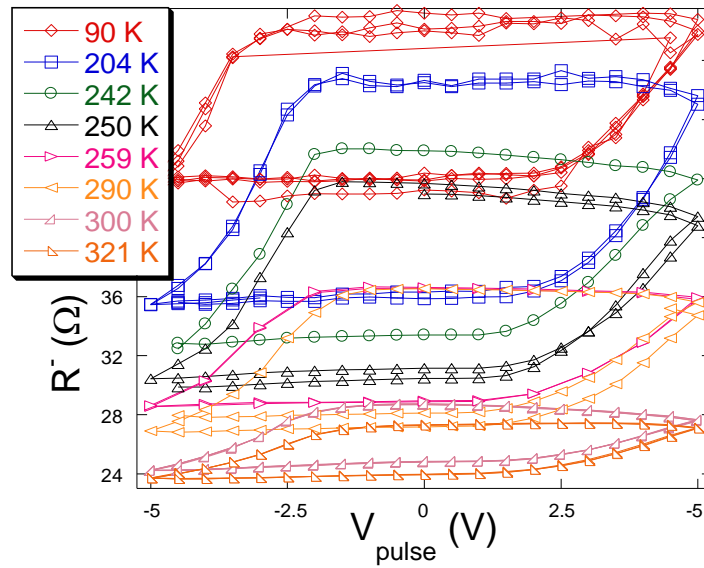


Figure 3.3: RSHL de  $R$  (interfaces Pt/YBCO) à différentes températures et après application de pulses d'amplitude  $V_{pulse}$ .

Bien que les 3 systèmes étudiés ont des RSHL similaires à température ambiante, leur comportement en température est différent comme on peut le voir dans la Figure 3.4 qui représente l'amplitude relative du RSHL ( $\alpha = (HRS-LRS)/LRS$ ) en fonction de la température. Nous verrons plus en avant (section 'mécanisme de conduction') comment cette différence peut s'expliquer. Alors que  $\alpha$  de l'interface (Au,Pt)/YBCO diminue avec la température celles de Ag/LSMO et Ag/LSCO augmentent (avec une loi en puissance et s'annulant vers 225K). On remarque des valeurs plus importantes d' $\alpha$  pour Ag/LSCO qui seraient reliées à sa plus grande valeur de résistance. On pense que ceci est dû à la plus grande valeur de résistance de l'interface Ag/LSCO qui génère un plus grand champ électrique effectif dans l'oxyde avec le même voltage appliqué.

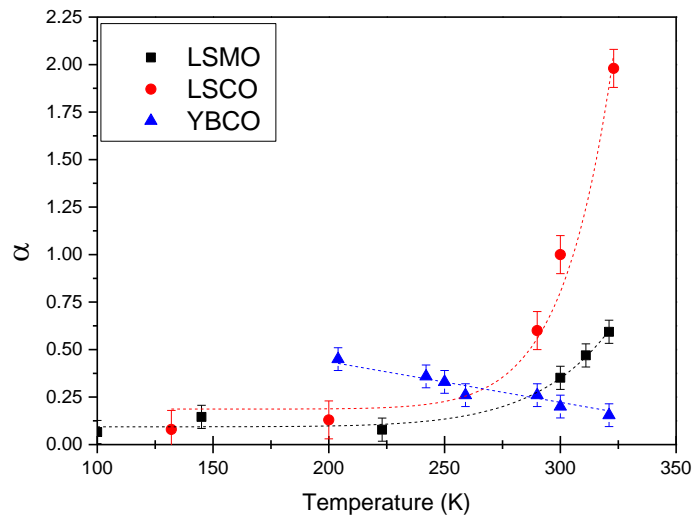


Figure 3.4: Amplitude relative ( $\alpha$ ) du RS en fonction de la température. Les lignes pointillées sont des guides. Les barres d'erreurs correspondent la déviation standard des mesures.

## Relaxation temporelle

L'évolution temporelle de la résistance rémanente de l'interface YBCO/Pt ( $R^+$ ) est représentée dans la Figure 3.5 (un comportement similaire est observé pour  $R^-$ , pour les interfaces YBCO/Au et LSMO/Ag). Après chaque commutation provoquée par le train de pulses, la résistance relaxe.

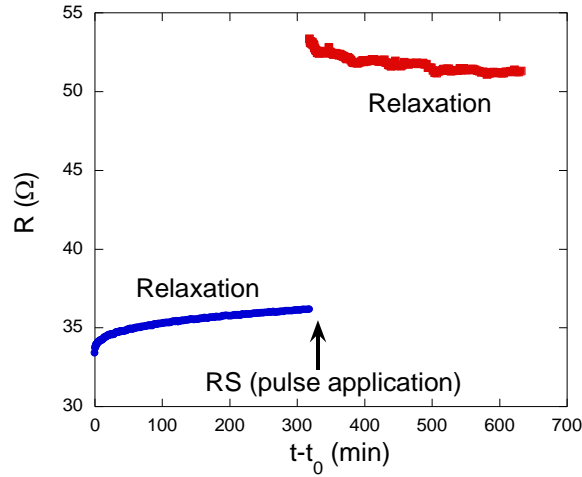


Figure 3.5: Relaxation temporelle de RLS et RHS de l'interface  $R^+$  d'YBCO/Pt. Après chaque commutation provoquée par un train de  $20 \times 10^3$  pulses on observe une relaxation.

Il est possible d'observer un effet d'augmentation de la température, bien qu'elle se limite aux puissances les plus élevées, dû à un effet Joule dont l'évolution est bien plus rapide que la relaxation temporelle.

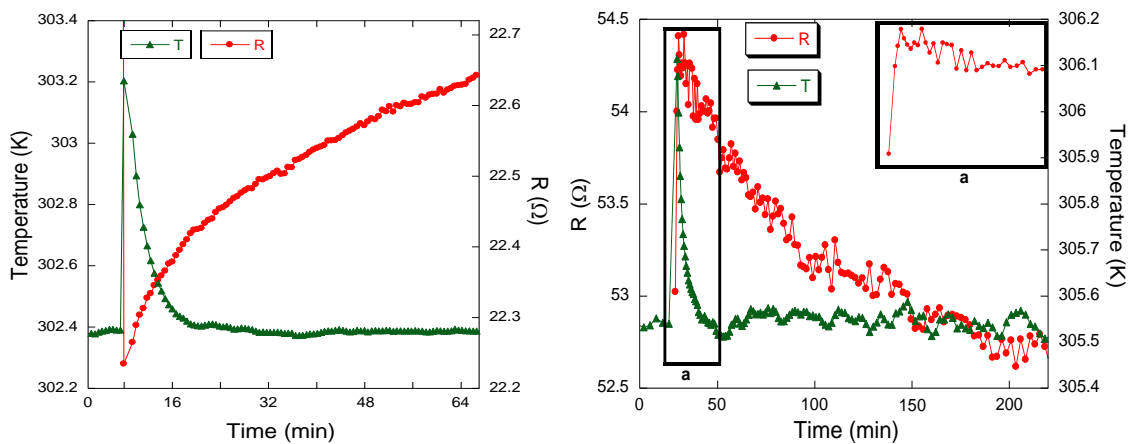


Figure 3.6: Relaxation temporelle de la résistance rémanente après application du train de pulse pour LRS (gauche) et HRS (droite). L'encart de droite détaille les premiers points pour mettre en évidence la différence d'échelle de temps pour le réchauffement par effet joule, comparé à la relaxation après le RS.

Ces observations indiquent l'évolution d'un état métastable. Les effets de relaxation dans des jonctions manganite-métal [12] ont été reliés à la diffusion d'oxygène.

La dépendance temporelle de la variation relative de résistance ( $X$ ) déduite de la Figure 3.5, suit l'équation:

$$\frac{R(t)-R(t_0)}{\Delta R} = X = 1 - e^{-\left(\frac{t-t_0}{\tau}\right)^n} \quad (1)$$

où  $R(t)$  et  $R(t_0)$  sont les résistances à  $t$  et  $t_0$ ,  $\Delta R$  est la variation totale de  $R$  pour  $t \rightarrow \infty$ ,  $\tau$  est un temps caractéristique. Cette équation est similaire à celle décrivant la cinétique des transitions de phases à température fixe introduite par Avrami [19] [20] et où  $X$  représente la fraction de volume de phase formée et l'exposant  $n$  est associé à la dimensionnalité du phénomène de croissance.

L'équation (1) écrite:

$$Y = \ln[-\ln(1 - X)] = n \ln(t - t_0) - n \ln(\tau) \quad (2)$$

a été utilisée pour déterminer  $n$  et  $\tau$  à partir de l'ajustement des données à différentes températures après application de pulses avec une puissance fixe. On peut voir dans la Figure 3.7 le bon accord de l'ajustement en utilisant l'Eq. (2) sur deux décades (temps).

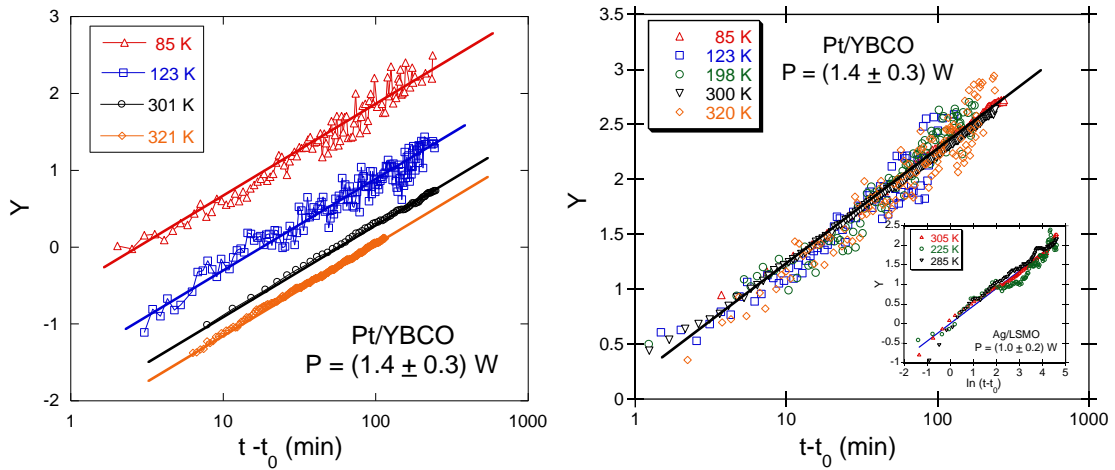


Figure 3.7: (gauche) Ajustement de la relaxation temporelle à différentes températures de la variation relative de résistance  $X$  pour YBCO/Pt suivant l'Eq. (2). La relaxation se produit après le RS induit par un train de pulses à puissance fixe  $P$ . (Droite) Superposition des courbes par translation indiquant l'indépendance de  $n$  avec la température dont la valeur est très proche de 0.5 (Les droites en lignes continue ont une pente de 0.5). En encart : résultats similaires pour l'interface LSMO/Ag.

Plus de 20 combinaisons de températures ( $77 \text{ K} < T < 325 \text{ K}$ ) et puissance appliquée ( $0.4 \text{ W} - 2 \text{ W}$ ) ont été ajustées donnant toujours la même valeur  $n = 0.5 \pm 0.05$  et ce pour les deux états étudiés (LRS, HRS). Les temps caractéristiques  $\tau$  augmentent linéairement avec la température croissante et la puissance appliquée (Figure 3.8).

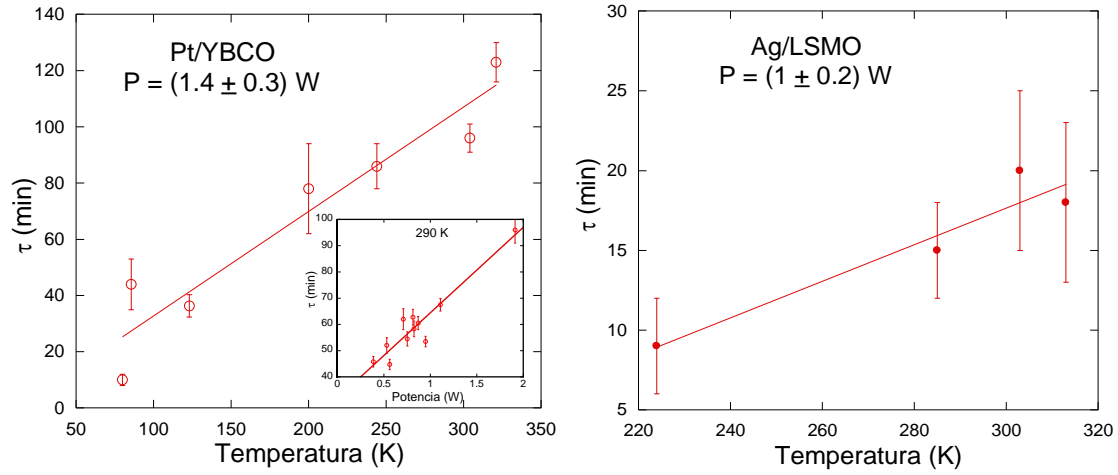


Figure 3.8: Dépendance avec la température du temps caractéristique  $\tau$  pour les interfaces (gauche) YBCO/Pt et (droite) LSMO/Ag. La puissance appliqué au pulses est constante dans chaque cas. L'encart à gauche montre la dépendance avec la puissance appliqué de  $\tau$  pour YBCO/Pt. Les barres d'erreurs de  $\tau$  sont extraites par répétition des expériences dans les mêmes conditions. Les Lignes sont des guides.

Le fait que  $\tau$  augmente avec la température (et la puissance) écarte la mise en jeu de processus de diffusion activés thermiquement (type Arrhenius). Le comportement observé peut être expliqué en considérant non seulement la diffusion mais aussi la présence de pièges des éléments diffusants. Le changement de la conduction s'expliquerait par l'ancrage des oxygènes dans le réseau cristallin par remplissage de lacunes. Ceci correspond à un modèle de diffusion de particules dans une mer de pièges. L'application des pulses permet, en favorisant le déplacement de l'oxygène, de réaliser près de l'interface ce changement par création/annihilation de lacunes et le RS associé.

Suivant les idées de Rozenberg et al. [11] l'évolution temporelle de la résistivité ( $\rho$ ) peu s'associer à celle de la concentration de lacunes d'oxygène ( $\delta$ ) près de l'interface [ $\rho(t) \sim \delta(t)$ ]. L'application d'un pulse produit localement une variation de  $\delta$  qui se traduit en un RS. La relaxation temporelle de l'état de résistance dépend de la probabilité qu'ont les oxygènes d'être piégé par les lacunes. On peut définir  $P$  une probabilité de survie, fonction de  $\delta_0$  et  $\delta_\infty$  les concentrations de lacunes initiale et finale après l'application des pulses, comme  $[\rho(t) - \rho(0)] / [\rho(\infty) - \rho(0)] \sim 1 - P(t)$ .

$P(t)$  suit une loi exponentielle étirée, Eq. (3), correspondant au cas d'une particule qui bouge dans une mer de pièges immobile [21] [22] [23] :

$$P(t) \sim \exp \left[ -C \Delta^{\frac{2}{d+2}} (Dt)^{\frac{d}{d+2}} \right] \quad (3)$$

C'est une constante qui dépend de la dimension,  $\Delta$  la densité de pièges,  $D$  le coefficient de diffusion, et  $d$  la dimensionnalité du milieu où la diffusion a lieu. Les Eq. (1) et (3) sont similaires et permettent une interprétation des phénomènes physiques sous jacents aux résultats expérimentaux de  $R(t)$ . De Eqs. (1) et (3), l'exposant  $n$  et le temps caractéristique s'écrivent:

$$n = \frac{d}{d+2}; \quad \tau = \frac{1}{D \Delta^{\frac{2}{d+2}} C^{\frac{d}{d+2}}} \quad (4)$$

L'exposant  $n \simeq 0.5$  donne une dimensionnalité  $d = 2$  pour le milieu où l'oxygène diffuse. Comme YBCO and LSMO sont des céramiques, on peut en déduire



que la diffusion est en bord de grain. En effet le rang de température où l'on observe la relaxation the résistance coïncide avec celui pour lequel la diffusion d'oxygène par bord de grain est importante. [24]

La dépendance linéaire de  $\tau$  avec la température peut s'associer avec celle de la densité (effective) de pièges  $\Delta(T)$ , qui diminue avec la température suivant la loi suivante:

$$\Delta(T) = \frac{1}{D \tau C^2} \simeq \frac{e^{\frac{E_a}{k_B T}}}{A T} \quad (5)$$

où  $E_a$  est l'énergie d'activation de la diffusion thermique d'oxygène,  $k_B$  la constant de Boltzmann, et  $A$  une constante liée à  $C$  et  $D$ . En considérant  $E_a \simeq 0.4$  eV pour YBCO polycristallin [25],  $\Delta$  est presque nul [ $<1\%$  of  $\Delta(300\text{ K})$ ] pour  $T \geq 450\text{ K}$ . Ceci est en accord avec l'absence de RS dans les interfaces YBCO/métal au-delà de ces températures [14]. Dans le cas de YBCO on considère une distribution d'énergies d'activation issues de différent processus de migration oxygène-lacunes qui s'identifient avec des relaxations de défauts ponctuels de paires oxygène lacunes dans différents sites cristallographiques [26]. Les dispersions estimées dans  $E_a$  ( $\simeq \pm 0.04$  eV) sont compatibles avec le rang de variation en température sondé dans notre expérience: lorsque la température est comparable aux énergies d'activation les plus basses le nombre de pièges diminue et favorise le processus de diffusion. Ainsi le nombre de pièges effectifs diminue progressivement.

L'observation d'un accroissement du temps de relaxation avec la puissance des pulses est consistante avec le scénario décrit. Plus la puissance est élevée power, plus l'est l'échauffement par effet Joule et dot induire un changement de la densité de pièges effectifs.

Pour LSCO (études qui ont du être limitées à température ambiante) on observe que les deux états de RS relaxent en suivant une loi exponentielle étirée avec un exposant  $n = 0.54 \pm 0.03$  voisin à celui pour YBCO and LSMO (Figure 3.9).

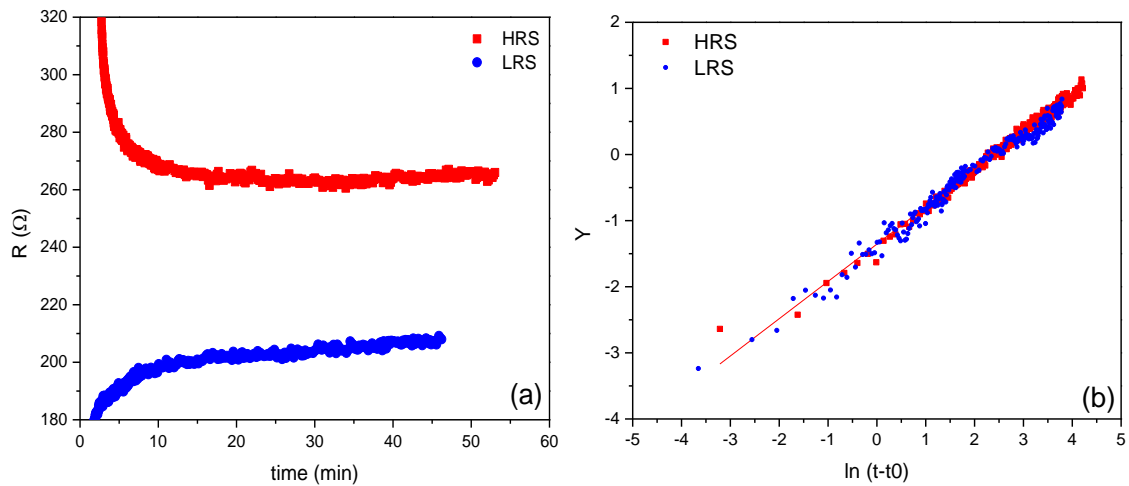


Figure 3.9: (a) Relaxation temporelle des deux états après le RS. (b) Ajustement de (a) d'après l'équation (2), montrant que les deux états ont le même exposant  $n = 0.54 \pm 0.03$ .

## Preuve de concept

Pour étudier la faisabilité des dispositifs RRAM, les jonctions sont testées par application de cycles d'écriture/lecture/effacement. La Figure 3.10a montre l'évolution de la résistance rémanente en fonction de cycles l'écriture (effacement) qui consiste en un train de 1000 pulses carrés de 4V (-4V). On observe une dérive qui peut s'expliquer avec le modèle de Rozenberg et al [11]: la résistivité est liée aux concentrations en lacunes d'oxygène qui sont modifiées par application d'un champ, en particulier à l'interface, provoquant un changement d'état. On peut montrer qu'un pulse de polarité opposé n'est pas suffisant [11] pour restituer la concentration de lacunes initiales ce qui explique la dérive observée au fil de successives applications de pulses.

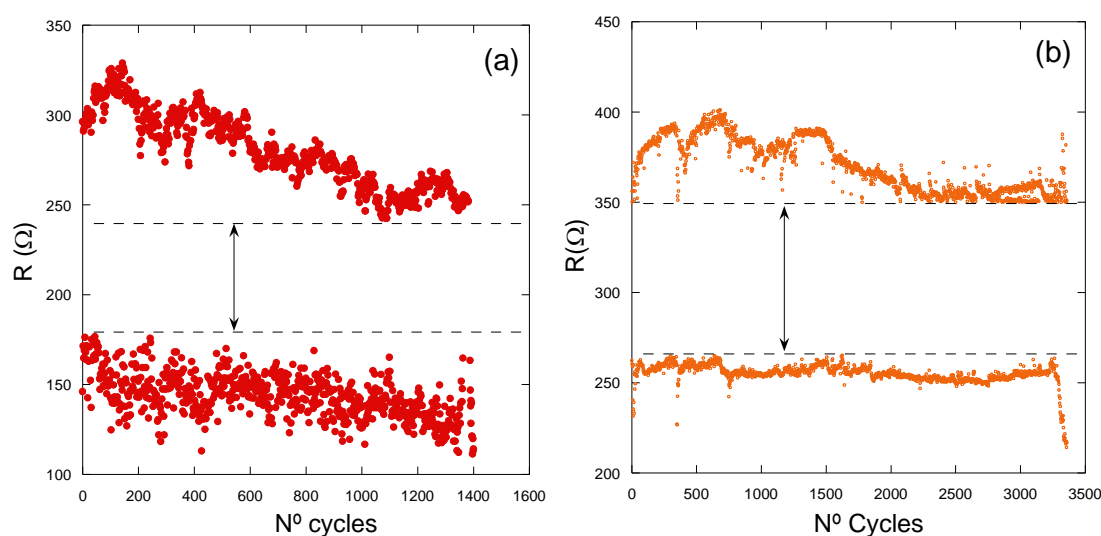


Figure 3.10: (a) Résistance après lecture et écriture (effacement) par des trains de 1000 pulses de 4V (-4V) dans des jonctions Ag/LSMO en fonction du nombre de cycles. (b) Résistance lue après écriture/effacement en utilisant une boucle de réalimentation visant à optimiser le voltage appliqué dans Au/YBCO en fonction du nombre de cycles. Les lignes de indiquent la différence entre états RS.

Une boucle de réalimentation a été mise en œuvre pour éviter la dérive et assurer un RS ainsi que pour réduire la consommation. L'algorithme essaye en une première étape d'induire le RS par application d'un certain train de pulse de voltage. En cas d'échec un second train avec un incrément de voltage est appliqué. Ceci se répète jusqu'à atteindre un voltage maximum. En cas de RS, la dernière valeur de voltage utilisée est préservée pour le cycle suivant. On considère un échec de RS après 50 essais négatifs.

La Figure 3.10b montre l'effet de l'algorithme qui réduit la dérive et qui a permis d'obtenir jusqu'à 3500 cycles sans échec montrant la preuve de concept en tant que mémoires. Cependant une valeur de 3500 cycles n'est pas compatible avec les applications. Pour Ag/manganite une approche similaire a montré que l'on peut atteindre  $10^5$  cycles [27]. La taille de la RS et les temps sont toutefois encore trop grands, mais on peut s'attendre à une forte diminution comme celle qui a été observée dans d'autres systèmes [1] [2].

## Essai de fatigue sous champ électrique

Cette section traite de l'évolution de la résistance rémanente de la jonction (Au)/YBCO sous l'application accumulative de cycles de pulses.

Bien que les deux électrodes ont dû RS (figure 3-37 de la version espagnole du manuscrit), l'interface Pt/YBCO a une plus basse résistance que celle de Au /YBCO, et un plus petit RS. Dans cette section on montrera que les résultats de Au/YBCO qui est l'électrode plus active.

L'amplitude relative de la résistance rémanente est définie comme :  $\alpha = \Delta R / R^{\text{LRS}}$ . Sa dépendance avec l'amplitude  $V_{\text{pulse}}$  (avec  $N$  fixe, et différentes températures, voir Figure 3.11) montre un comportement bruité pour  $\alpha < 0.1$  jusqu'à ce que  $V_{\text{pulse}} \geq V_c$  et après  $\alpha$  croît avec  $(V_{\text{pulse}} - V_c)$  avec une loi de puissance. Lorsque la température est augmentée,  $V_c$  décroît linéairement et  $\alpha$  atteint des valeurs plus élevées. Un comportement similaire arrive à température fixée et différents  $N$  (Fig. 3) et  $\alpha$  et  $V_c$  varient de forme logarithmique avec  $N$  (non montré) de façon similaire à ce qui est observé pour l'interface Ag-manganite lorsqu'on applique  $N$  pulses de même polarité [28].

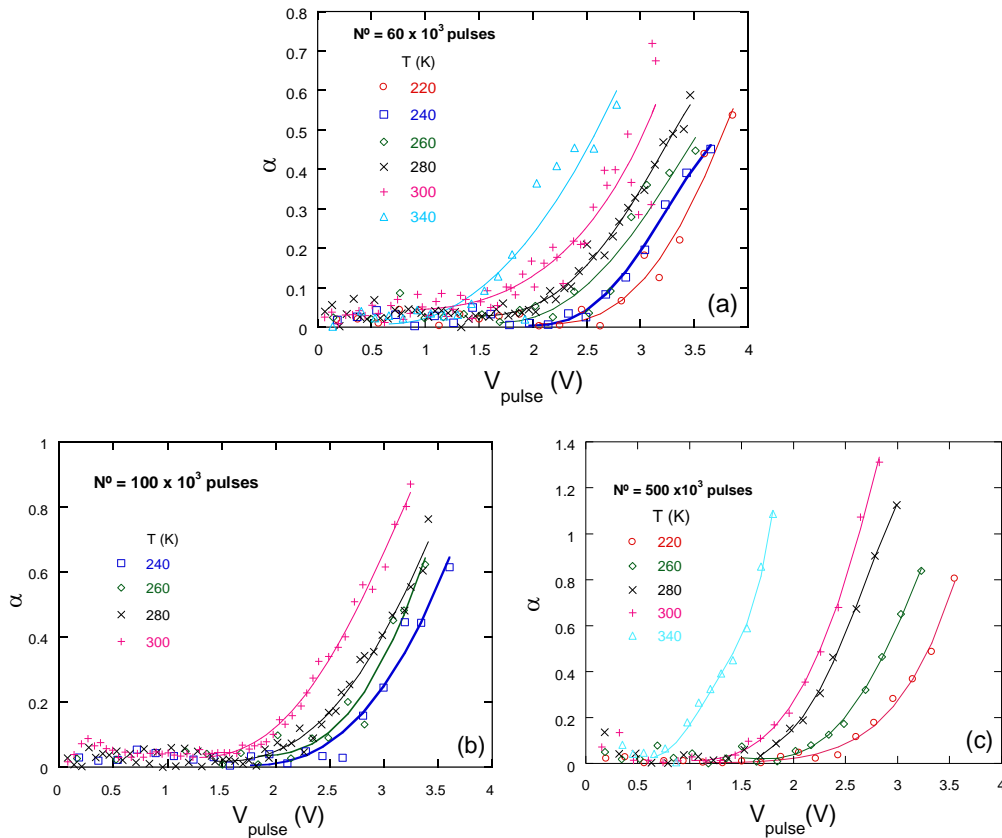


Figure 3.11:  $\alpha$  fonction de l'amplitude  $V_{\text{pulse}}$  de l'interface Au-YBCO à différentes températures. Les pulses carrés sont décrit dans le texte et leur nombre est (a)  $N = 60 \times 10^3$ , (b)  $N = 100 \times 10^3$ , and (c)  $N = 500 \times 10^3$ .

Lors d'un essai mécanique de fatigue la fracture arrive pour une tension fixe (S) au delà d'un certain nombre  $N_\alpha$  de cycles. Les courbes S -  $N_\alpha$  (courbes de Wöhler [29]) représentent le temps de vie du matériau.

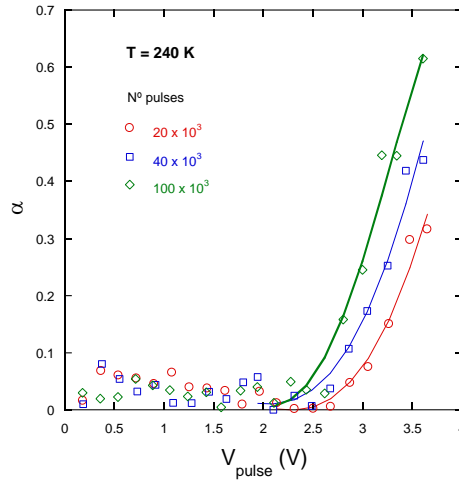


Figure 3.12:  $\alpha$  fonction de l'amplitude  $V_{pulse}$  à 240 K pour différentes valeurs du nombre  $N$  de pulses appliqués.

Il est nécessaire de définir la 'rupture' électrique du dispositif. On peut s'attendre à ce qu'une valeur arbitraire de  $\alpha$  puisse s'obtenir si la densité lacunes près de interface active (ai) peut être réversiblement augmenté et diminué en faisant que  $R(ai)_{HRS} \gg R(ai)_{LRS}$ . Si  $\alpha \leq \alpha_0$ , on considère un échec ou rupture du dispositif.

Alternativement  $\alpha$  peut saturer, en atteignant un maximum, et indiquant qu'un équilibre dynamique s'est établi entre le nombre de lacunes générées par les pulses et les lacunes remplies par l'oxygène. Un échec survient aussi quand le LRS requiert un haut courant pour être 'reset' [30] et dans ce cas  $\alpha = 0$  dans tout le rang de  $V_{pulse}$  d'opération.

Des résultats précédant (figures 3.11 et 3.12) une courbe  $V - N_{\alpha}$  (Figure 3.13) peut être obtenue qui représente le nombre de pulses  $N_{\alpha 0}$  d'amplitude  $V_{pulse}$  nécessaires pour produire une valeur fixée arbitrairement de  $\alpha = \alpha_0$  (=10%, 15%, 20%, and 30%) a une température  $T = T_0$  (240 K).

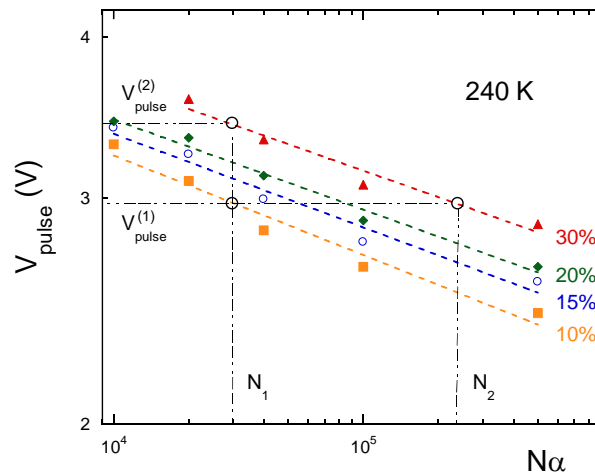


Figure 3.13: Courbes  $V-N$  à 240 K, où le critère d'échec correspond à  $\alpha_0 = 10\%$  to  $30\%$ . Les lignes en trait sont des ajustements avec l'Eq. (6). Les autres lignes indiquent deux protocoles possibles de correction (voir texte).

Indépendamment des valeurs  $\alpha_0$ ,  $V_{pulse}$  suit une loi de puissance en  $N_\alpha$ , similaire à l'équation de Basquin qui décrit les courbes S –  $N_\alpha$  dans des essais de fatigue :

$$V_{pulse} = A N_{\alpha_i}^\beta \quad (6)$$

où  $A$  est une constante et  $\beta$  l'exposant de Basquin.

Des courbes similaires avec presque le même exposant  $-0.1 \lesssim \beta \lesssim -0.07$  ont été obtenues. Ces valeurs sont typiques des essais mécanique de fatigue [31].

Un algorithme de correction en cas d'échec peut être mis en œuvre exemplifier comme suit : si après un reset (ou set) avec un train de  $N_1$  pulses d'amplitude  $V_{pulse}^{(1)}$  on obtient  $\alpha_1$ , alors que l'on veut atteindre  $\alpha_2$ , une première réalimentation peut s'utiliser sous forme d'un train de pulse. On peut soit appliqué un nouveau train de  $N_2$  pulses à fixe  $V_{pulse}^{(1)}$ , ou fixer le nombre de pulses à  $N_1$  et modifier l'amplitude  $V_{pulse}^{(2)}$  (voir Figure 3.13). On peut montrer que  $N_2 = (1 + \epsilon)^{-\beta^{-1}} N_1$ , et  $V_{pulse}^1 = (1 + \epsilon) V_{pulse}^2$ , avec  $\epsilon = \frac{\partial V_{pulse}}{\partial \alpha} \frac{(\alpha_2 - \alpha_1)}{V_{pulse}^1}$  (pour l'exemple de la figure  $V_{pulse}$  doit être augmenté de 16% ou alternativement une augmentation de  $\simeq 8$  fois du nombres de pulses sont nécessaires pour corriger  $\alpha$  la dernière option étant pénalisante en terme temps).

La Figure 3.14, montre les courbes  $V - N_\alpha$  pour  $\alpha_0 = 20\%$  obtenues à différentes températures. Des résultats similaires sont obtenus pour d'autres valeurs de  $\alpha_0$ . Ce comportement est à rapprocher de celui des essai mécanique de fatigue pour lesquels une augmentation de la contrainte avec la diminution de température est observée (du fait que la déformation plastique augmente avec la température) [32].

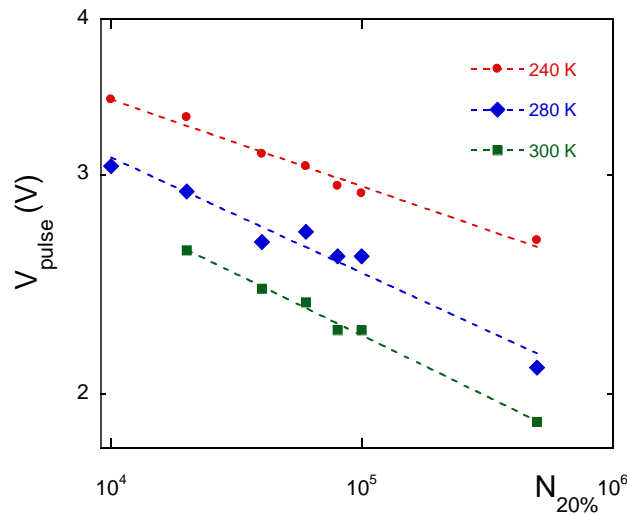


Figure 3.14: Courbes  $V-N$  à différentes températures pour un critère d'échec de 20%. Les lignes en trait sont des affinements avec l'Eq. (6). Comme pour les essais mécaniques de fatigue une diminution de la température déplace les courbes vers le plus haut voltage.

Une possible interprétation de ces résultats indique que la physique derrière la propagation de lacunes assistée par champ électrique est similaire à la propagation de défauts produites pendant des essais mécaniques de fatigue. La fracture peut être considérée comme conséquence d'une accumulation de ruptures de liens interatomiques et nos résultats sont consistants avec une diffusion d'oxygène qui produit des défauts corrélés comme des macles et des défauts d'empilement. Comme la résistance rémanente de l'interface métal/oxyde est considérée proportionnelle à la concentration de lacunes [11], l'accroissement de  $\alpha$  avec le nombre de cycles et du à la génération de lacunes d'oxygène.

## Mécanismes de Conduction

Une étude des mécanismes de transport dominant a été réalisée à travers l'analyse des courbes caractéristiques courant-voltage (IV). Pour YBCO des analyses complémentaires de la dépendance de la résistance rémanente en fonction de la température ont été faites. À noter également pour ce système que le RS n'est pas produit par un seul pulse et ne sera pas donc observable dans les courbes IV. On a donc procédé à mesurer IV dans les deux états (HRS and LRS) obtenus préalablement avec, comme décrit dans les sections précédentes, avec un train de  $20 \times 10^3$  pulses carré de  $\pm 5$  V.

(Au,Pt)/YBCO

La Figure 3.15a montre pour les IV des états LRS et HRS un comportement non linéaire. Une première analyse peut être faite en considérant une forme générique IV de la forme  $I = A V^s C^B V^r$  qui contient différents types de mécanismes de conduction. On peut en déduire l'équation 7 suivante:

$$\gamma = \frac{d(\ln(I))}{d(\ln(V))} = s + \text{cst } r V^r \quad (7)$$

On peut obtenir aisément  $\gamma$  en passant à une représentation log-log et en dérivant à partir des courbes caractéristiques. Une représentation de  $\gamma$  en fonction de  $V^{1/2}$  est faite dans l'encart de la Figure 3.15a qui montre d'une part une dépendance linéaire de  $\gamma$  avec  $V^{1/2}$  (soit  $r=1/2$ ) et d'autre part l'ordonnée à l'origine donne une valeur de  $s = 1$ . Ceci correspond à un mécanisme de conduction type Poole-Frenkel par émission thermoionique (PF). On retrouve sans surprise ceci en représentant  $\ln(V/I)$  vs.  $V^{1/2}$  (fig. 3.16 b). En effet le mécanisme PF est décrit par l'équation [33]:

$$J = q\mu N_c E \exp\left(\frac{-q(\phi_T - \sqrt{qE/\pi\epsilon_i})}{k_b T}\right), \quad R = \frac{V}{I} = A e^{\frac{E_t}{k_b T}} B V^{0.5}, \quad B = \frac{q^{1.5}}{k_B T (\pi\epsilon d)^{0.5}} \quad (8)$$

avec  $J$  la densité de courant,  $T$  température absolue,  $q$  charge électronique,  $k_b$  constant de Boltzmann,  $\mu$  mobilité électronique,  $N_c$  densité d'états de la bande de conduction,  $q\phi_T (= E_t)$  niveau énergie du piège,  $\epsilon_i$  permittivité de l'oxyde,  $d$  la longueur du canal d'oxyde et  $A$  un pré-facteur associé avec le facteur géométrique du chemin de conduction.

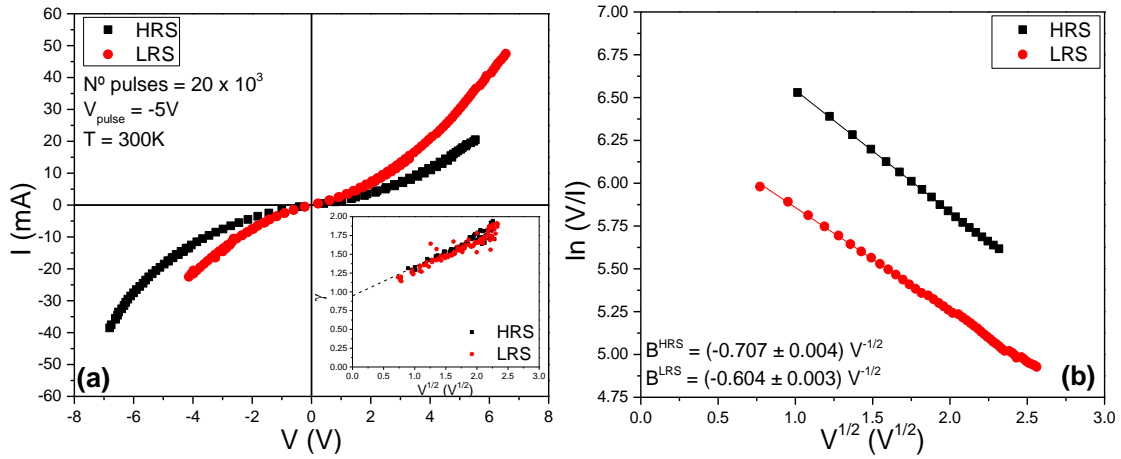


Figure 3.15: (a) IV à température ambiante (HRS, LRS) dans l'interface Au/YBCO. En encart eq. 7 en fonction de  $V^{1/2}$ . (b) représentation alternative  $\ln(V/I)$  vs.  $V^{1/2}$ .

A partir de l'affinement des données avec l'éq 8 il est possible d'obtenir la longueur effective ( $d$ ) de la couche active d'oxyde où la conduction est type PF. En prenant la permittivité pour YBCO massif ( $\epsilon \cong 200 \cdot 10^{-12}$  F/m) on estime  $d^{\text{HRS}} \cong 1.5 \mu\text{m}$  and et  $d^{\text{LRS}} \cong 2 \mu\text{m}$ , très petites vis à vis de la séparation des électrodes ( $\sim 500 \mu\text{m}$ ) qui indiquent que la région active pour le RS- se limite près de l'interface [13].

On peut calculer également le niveau d'énergie des pièges  $E_t$ , grâce aux mesures de résistance fonction de la température à bas voltage (on s'attend d'après l'Eq. 8 à un comportement ohmique pour des voltages tels que  $\frac{E_t}{k_B T} \gg B V^{0.5}$ ).

La Figure 3.16a montre la dépendance de résistance (LRS and HRS) en fonction de la température de jonction Au/YBCO représenté sous la forme  $\ln(R)$  vs.  $T^{-1}$  entre 240 K et 300 K. La dépendance linéaire montre un bon accord avec l'Eq. 8.

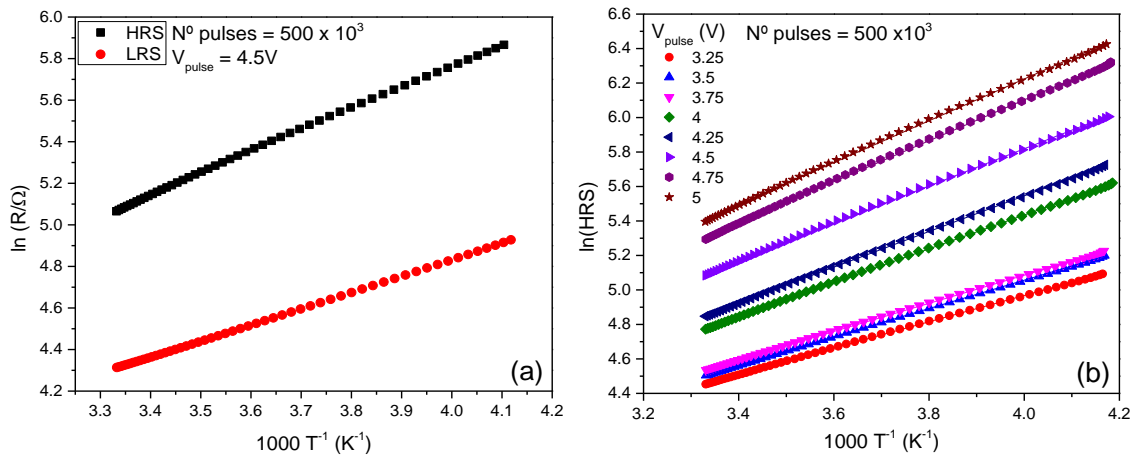


Figure 3.16: (a)  $\ln(R)$  vs.  $T^{-1}$  pour LRS et HRS, pour un train de  $N = 500 \times 10^3$  pulses avec  $V_{\text{pulse}} = \pm 5V$ . (b)  $\ln(R)$  vs.  $T^{-1}$  pour HRS, pour un train de  $N = 500 \times 10^3$  pulses et différent  $V_{\text{pulse}}$ , à 300K.

Des mesures similaires à celle décrites dans le protocole "Cyclic electric field stress tests" ont aussi été réalisées en mesurant la résistance rémanente (pulses gris dans Figure 2.2b) en fonction de la température  $R(T)$ . La dépendance en fonction de  $V_{\text{pulse}}$  du HRS ( $T$ ) déduite est représentée dans la Figure 3.16b. On a obtenu des résultats similaires pour l'ensemble de  $V_{\text{pulse}}$  et  $N$  explorés. Les résultats montrent

que  $A$  est pratiquement indépendant de la température. On peut extraire de la figure  $E_t$  et  $A$  qui sont représentés dans la Figure 3.17a et 3.18b.

La dépendance de  $E_t^{HRS}$  avec  $V_{pulse}$  pour différents  $N$  (Figure 3.17a) montre que toujours  $0.06 \text{ eV} < E_t < 0.11 \text{ eV}$ , ce qui valide l'approximation de bas voltage. Pour les bas voltage des pulses [ $V_{pulse} < V_c(N)$ ],  $E_t^{HRS}$  est indépendant du voltage alors qu'il décroît pour des valeurs croissantes de  $N$  conséquence de la diminution de  $E_t^{HRS}$ , du fait du protocole utilisé. Pour  $V_{pulse} \geq V_c(N)$ ,  $E_t^{HRS}$  est presque indépendant de  $N$  et croît linéairement avec  $V_{pulse}$ , en accord avec les résultats de la section "Essai de fatigue sous champ électrique".

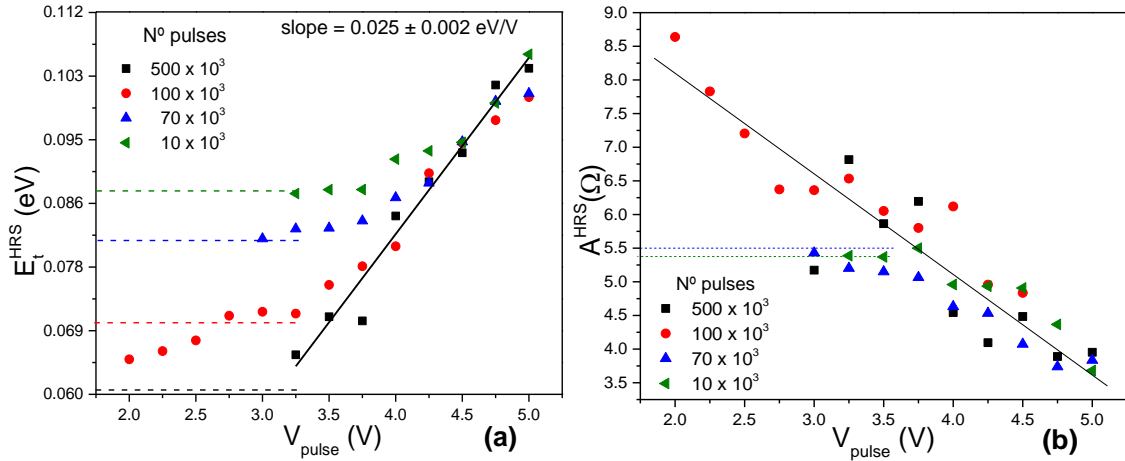


Figure 3.17: (a)  $E_t^{HRS}$  et (b) Coefficient  $A$  (HRS) fonction de  $V_{pulse}$  pour différents  $N$ . Les lignes en trait correspondent à la valeur du niveau d'énergie du piège ( $E_t^{LRS}$ ) (a) ou le coefficient  $A$  (b) pour le LRS, qui sont pratiquement indépendants de  $V_{pulse}$ . Les lignes indiquent un affinement linéaire pour  $V_{pulse} > V_c(N)$ .

Le mécanisme PF de l'interface Au/YBCO est incompatible avec un état métallique. Ceci indique que la concentration de lacunes d'oxygène ( $\delta$ ) est dans le rang 0.7 – 1.0, correspondant à la phase pauvre en oxygène qui est tétragonale et isolante avec des résistivités variant de 4 à 4000 m $\Omega$ .cm [34] [35] [36].

Les lacunes d'oxygène peuvent être considérées comme des pièges chargés positivement qui captureront des électrons, en empêchant la mobilité des trous. Le fait que  $E_t^{HRS}$  croît avec  $V_{pulse}$  pourrait indiquer que les oxygènes sont enlevés du réseau de YBCO d'une façon corrélée ce qui générerait des zones pauvres en oxygène qui augmentent  $E_t^{HRS}$  for  $V_{pulse} \geq V_c(N)$ .

La conduction électrique des YBCO pauvres en oxygène est dominée par une conduction 2D-VRH [35] [36] du fait que les lacunes d'oxygène induisent un désordre dans le potentiel électronique [37]. La conductivité s'exprime dans ce cas comme

$\sigma = \sigma_0 e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/3}}$  ou  $T_0$  est un paramètre relié à la longueur de localisation et à la densité d'états au niveau de Fermi et  $\sigma_0 = nq^2 v_{ph} l^2 / k_B T$  avec  $n$  la densité des porteurs,  $q$  la charge électron,  $v_{ph}$  a une fréquence caractéristique du saut assisté par phonon et  $l$  la distance de saut.

On propose un scénario où part (ou le total) des porteurs pouvant sauter peuvent être piégés dans les puits de potentiels les plus profonds associés avec ceux générés par le RS.

Si l'on considère que les porteurs disponibles qui sont affectés par le 2D-VRH sont seulement ceux qui ont été libérés des ( $n_i$ ) pièges les plus profonds du au PF :



$n_i = n_t e^{-E_t/k_B T}$ , où l'on assume que la densité de ( $n_t$ ) est plus grande ou égale que la densité totale de porteur ( $n$ ).

Le désordre dû au 2D-VRH peut s'associer à des lacunes d'oxygène distribué au hasard, qui peuvent produire des pièges pour les porteurs du PF, et les deux mécanismes peuvent coexister ou devenir dominant suivant facteurs.

En écrivant la résistance d'interface en fonction du voltage et de la température:

$$R = \frac{d n \rho_0^{YBCO}}{S n_t} e^{\left[ \left( \frac{T_0}{T} \right)^{1/3} + \frac{E_t}{k_B T} - BV^{0.5} \right]} \quad (9)$$

avec  $S$  aire de conduction,  $\rho_0^{YBCO}$  inverse du facteur pré-exponentiel du 2D-VRH sans l'influence des pièges les plus profond du PF.

En accord avec Eq. 9, le 2D-VRH domine pour des  $T > T_L$  avec  $T_L = \left( \left( \frac{E_t}{k_B} \right)^3 / T_0 \right)^{0.5}$ . et pour  $T < T_L$ , le PF domine. En fonction du degré de désordre, du niveau d'énergie des piège et de la température, un YBCO pauvre en oxygène peut avoir un régime 2D-VRH ou un PF qui domine (voir schéma

Figure 3.18).

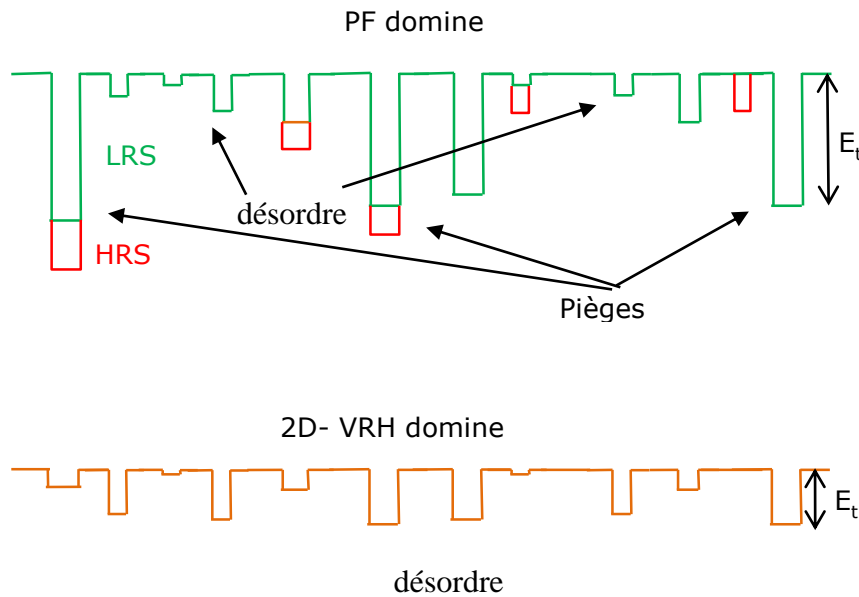


Figure 3.18 Représentation schématique de la distribution spatiale des pièges profonds (P-F) et des pièges peu profonds (2D-VRH). Les pulses produisent des pièges plus profond pour PF et lissent les pièges dans le cas 2D-VRH.

La basse conductivité de YBCO vierge en contact avec interface Au peut venir de la plus haute énergie d'oxydation de l' Au compare à celle de YBCO. L'Au pourrait prendre l'oxygène de l'interface avec YBCO, en générant un potentiel désordonné avec des pièges pour les porteurs (voir schéma Figure 3.19).

Si l'on assume que YBCO à l'interface a un  $\delta \approx 0.7$  to 1 avec par unité de volume de la maille ( $n_t \sim 6 \times 10^{21} \text{ cm}^3$ ) dans le LRS et dans HRS et la résistivité  $\rho_0^{YBCO}$  allant de 4 mΩ.cm to 4000 mΩ.cm, l'aire de conduction  $S$  peut être estimée en considérant Eq. 9 et la mesure à bas voltage de la résistance de contact à 300 K. On

obtient,  $S^{LRS} \sim 1 \times 1 \mu m^2$  et  $S^{HRS} \sim 100 \times 100 \mu m^2$ . Ces valeurs indiquent la nature filamentaire de l'aire modifiée par le RS. L'accroissement de  $S^{HRS}$ , probablement relié à la diffusion dispersive d'oxygène, détermine la diminution de  $A$  avec  $V_{pulse}$  (Figure 3.17b), bien que  $\rho_0^{YBCO}$  augmente avec  $\delta$ . Des mesures Local de l'oxygène près de l'interface sont nécessaires pour valider ce scénario.

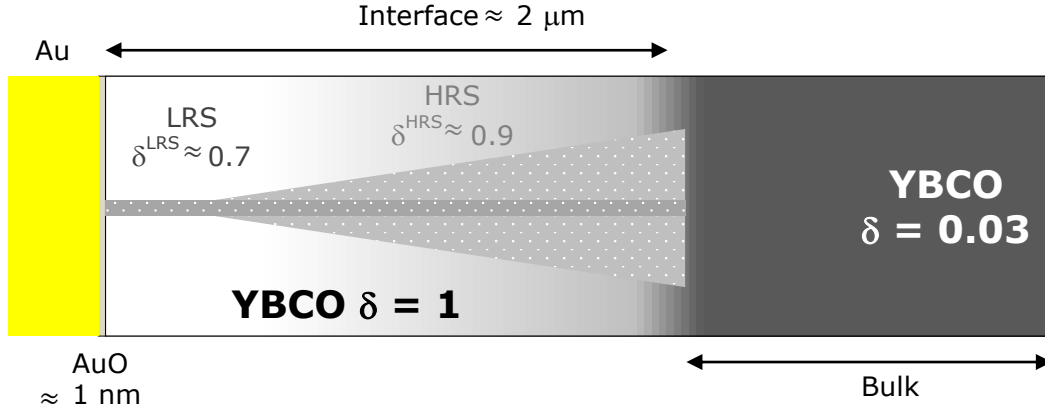


Figure 3.19: Schéma de l'interface Au/YBCO. L'interface avec du PF dans YBCO correspond à  $\sim 1000 \times 1000 \mu m^3$  avec des lacunes distribuées au hasard bien que l'on puisse avoir des points de concentration agissant comme piège des porteurs. Après le 'set' pulse des filaments conducteurs  $\sim 1 \times 1 \mu m^2$  se forment pour le LRS du à l'electromigration d'oxygène du massif [11]. Son contenu en oxygène peut être augmenté pour créer un filament supraconducteur de taille réduite [10]. L'oxygène peut être enlevé lors des 'reset' pulses (HRS), créant un filament moins conducteur plus épais ( $\sim 100 \times 100 \mu m^2$ ), de forme conique [38].

## Ag/LSMO et Ag/LSCO

La Figure 3.20 représente les courbes caractéristiques IV pour les interfaces (a) Ag/LSMO and (b) Ag/LSCO ( $R^-$ ) ainsi que  $\gamma$  en fonction de  $V^{1/2}$  (encart). Les courbes présentent des similarités entre elles et sont différentes de celle de l'interface (Au,Pt)/YBCO qui était caractérisée par un mécanisme de conduction PF. Dans ce cas  $\gamma$  est indépendant de  $V^{1/2}$  et proche de 1 (LRS) et 2 (HRS) ce qui correspond à un mécanisme de conduction limité par des charges spatiales (SCLC de l'anglais 'Space Charge Limited Conduction') dans lequel le courant est limité par des pièges peu profonds présents dans l'oxyde.

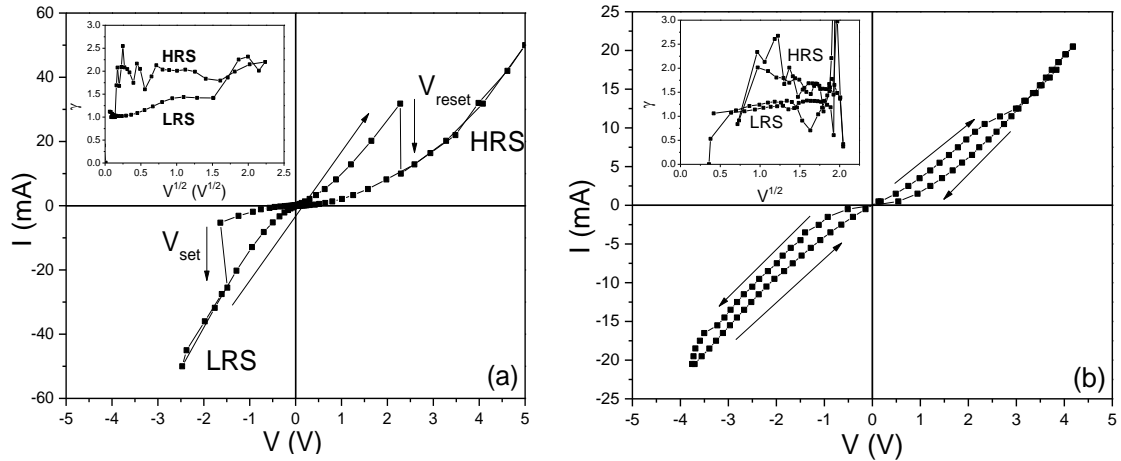


Figure 3.20: (a) Courbes IV pour interface Ag/LSMO ( $R^-$ ) à température ambiante. Les deux états de RS sont marqués avec les voltages de set et reset. (b) Courbe IV pour l'interface Ag/LSCO ( $R^-$ ) à température ambiante. L'encart des figures montre la dérivée en accord avec l'Eq. 7.

Le RS correspond au "saut" dans la courbe IV clairement visible pour l'interface Ag/LSMO et moins marqué dans Ag/LSCO.

La représentation log – log des courbes IV d'un mécanisme SCLC se caractérise par 3 régions : à bas V un régime ohmique ( $I \propto V$ ), puis une loi de Child ( $I \propto V^2$ ) et SCLC avec pièges exponentiels ( $I \propto V^{l+1}$ ). Ceci se retrouve partiellement dans la figure 3.21 pour le HRS de Ag/LSMO où l'on observe le régime ohmique et la loi de Child. Le LRS est ohmique dans la région mesurée.

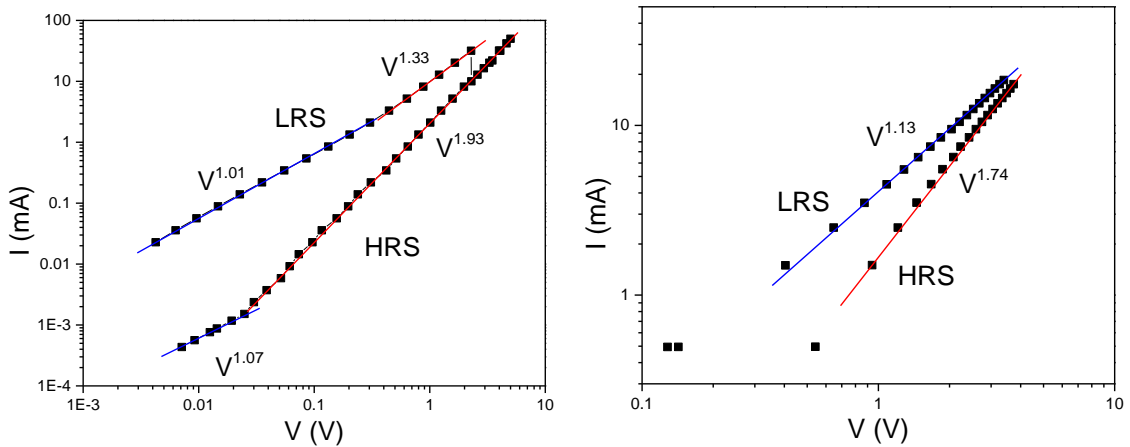


Figure 3.21:  $\log(I)$  vs.  $\log(V)$  pour les voltage négatifs ( $V_{reset}$ ) pour les interfaces (gauche) Ag/LSMO et (droite) Ag/LSCO.

Pour Ag/LSCO la partie ohmique n'est pas observé pour HRS du fait que le montage expérimental n'a pas permis d'accéder au bas signaux (V,I).

La Figure 3.22 montre les IV pour l'interface Ag/LSCO à différentes températures.

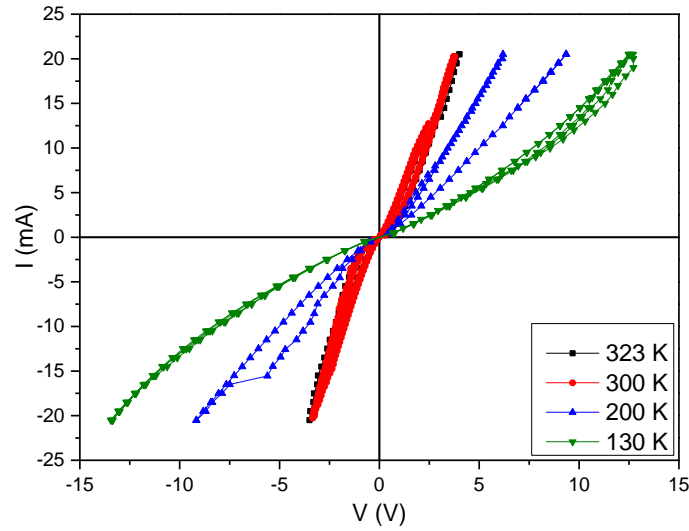


Figure 3.22: IV pour interface Ag/LSCO ( $R^-$ ) à différentes températures.

On observe une augmentation de la résistance pour les basses températures (qui correspond à un comportement semiconducteur d'Ag/LSCO). On observe que l'amplitude du RS diminue avec la température en accord avec les mesures de RSHL (Figure 3.4).

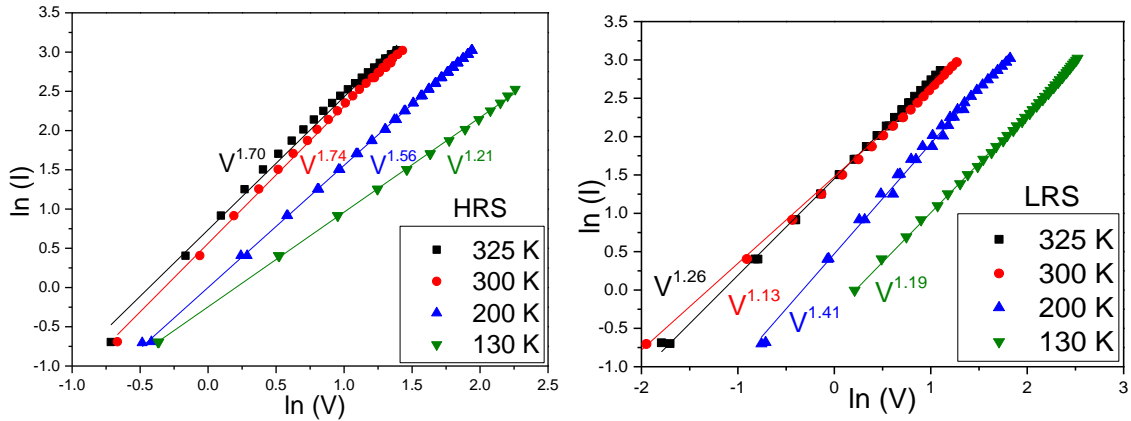


Figure 3.23:  $\ln(I)$  vs.  $\ln(V)$  pour (gauche) HRS et (droite) LRS dans l'interface Ag/LSCO ( $R^-$ ) à différentes températures.

Les courbes  $\ln(I)$  vs.  $\ln(V)$  (Figure 3.23) pour les deux états montrent une loi de puissance dont l'exposant varie entre 1 et 2. Le mécanisme SCLC n'explique pas de façon satisfaisante ces exposants (limité à 1 ou 2).

Ces données peuvent s'ajuster avec la loi quadratique

$$I = A V^2 + B V; A = \frac{9\epsilon\mu_p S}{8L^3} \quad (10)$$

qui peut s'interpréter comme deux éléments en parallèle -une conduction type SCLC ( $A$  est le coefficient de la loi de Child avec  $L$  la longueur du canal de conduction,  $S$  la section,  $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$  la permittivité oxyde et  $\mu_p$  mobilité des porteurs) -une résistance ohmique.

Le résultat de l'ajustement donne les coefficients  $A$  and  $B$  pour chaque température (Figure 3.24a). Le coefficient  $A$  vs.  $T^{-1}$  montre une dépendance linéaire type loi d'Arrhenius avec une énergie activation ( $\Delta \sim 23$  meV) unique pour LRS et HRS (indépendante du RS).  $A$ , dans l'hypothèse d'un mécanisme SCLC, peut se relier à la mobilité des porteurs qui suit une loi d' Arrhenius [39]:

$$\mu_p(T) = \mu_0 e^{-\frac{\Delta}{k_b T}} \quad (11)$$

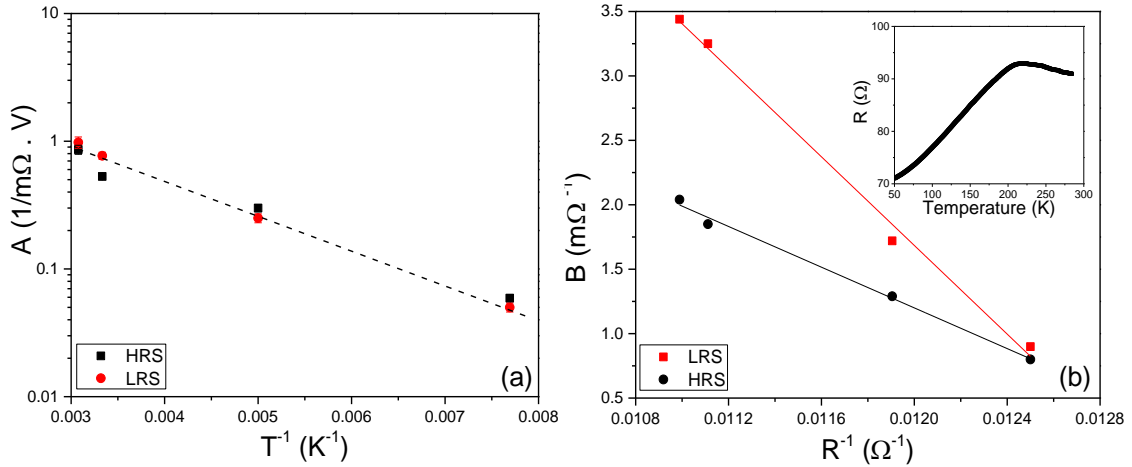


Figure 3.24: (a) Tracé type Arrhenius du coefficient  $A$  de l'Eq. 10. Les deux états du RS ont la même énergie d'activation ( $\Delta \sim 23$  meV). (b) Dépendance du coefficient  $B$  de l'Eq. 10 vs. en fonction de l'inverse de la résistance de LSCO aux températures de mesures des courbes IV. L'encart montre la résistance de LSCO mesurée par la méthode 4 pointes en fonction de la température.

La Figure 3.24b, représentant  $B$  en fonction de l'inverse de la résistance de LSCO (encart Figure 3.24b) aux températures où les courbes IV ont été mesurées, montre deux relations linéaires distinctes pour LRS et HRS. Comme  $A$  n'affecte pas le RS il est dû à  $B$ .

En résumé, deux phases connectées électriquement en parallèle dans l'interface Ag/LSCO:

- 1) une phase dominée par SCLC, responsable du non linéarité des courbes IV mais sans effet dans le RS.
- 2) Une phase ohmique responsable du RS.

Des résultats similaires ont été obtenus dans l'interface Ag/ $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.3}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$  [40].

La différence observée dans l'amplitude relative des RSHL (Figure 3.4) avec la température est due aux mécanismes de conduction différents. Dans (Au, Pt)/YBCO, du fait du PF, il est naturel d'observer que quand la température augmente les pièges sont moins efficaces et l'effet de mémoire diminue. Ag/LSMO et Ag/LSCO sont dominés par SCLC, bien que ce mécanisme ne soit pas responsable du RS et qu'une résistance en parallèle doive être considérée.

# Conclusions

Dans ce mémoire nous présentons des études de RS dans 3 différentes interfaces métal/oxyde (Au,Pt)/YBCO (massif), Ag/LSMO (massif) et Ag/LSCO (film mince 100 nm).

La caractérisation du film mince LSCO, montre une bonne croissance épitaxiale avec un film sans impuretés et une bonne cristallinité, et sans effet du substrat avec des propriétés électriques et magnétiques similaires à celles du massif.

La dépendance en température des RHSL est la même que celle déduite de la dépendance en température de HRS et LRS (préalablement obtenus à l'ambiante) ce qui indique que bien que la température modifie la diffusion de l'oxygène responsable du RS, son principal effet est associé avec la résistance d'un ensemble de filaments conducteur près de l'interface, qui peuvent être coupés ou restaurés par le pulse, quelque soit la température à laquelle le RS a lieu.

Nous avons analysé l'évolution temporelle de l'état résistif rémanent dans l'interface oxyde-métal en fonction de la température et de la puissance du pulse appliqué. Le temps de relaxation peut se décrire par une loi exponentielle étirée qui est caractérisée par un exposant d'étirement près de 0.5. Nous trouvons que les temps caractéristiques augmentent avec la température et la puissance appliquée ce qui veut dire que ce n'est pas un phénomène classique d'activation thermique. Les résultats mettent clairement en évidence la relation entre le RS et la diffusion de lacunes d'oxygène dans une surface avec une densité de pièges dépendante de la température et qui peut correspondre physiquement à la diffusion aux joints de grains.

Nous avons réalisé la validation du principe de fonctionnement pour chaque type de jonction et expliqué le RS en utilisant un modèle de diffusion de lacunes d'oxygène assisté par champ électrique. En accord avec les modèles théoriques on observe une dégradation lors de l'application de pulses successifs. Ce problème a été contourné en introduisant une boucle de réalimentation ce qui permet d'atteindre 3500 RS consécutifs sans échec.

Nous avons également étudié l'effet d'accumulation d'impulsions électriques cycliques d'amplitude croissante sur l'état de résistance de la mémoire non-volatile de la jonction. On a trouvé une relation entre l'amplitude du RS et le nombre d'impulsions appliquées pour une amplitude et une température fixées. Cette relation est similaire à l'équation de Basquin qui décrit la loi d'endommagement dans les essais mécaniques de fatigue reliant la contrainte appliquée au nombre de répétitions de la sollicitation (temps de vie). Ceci fait ressortir la similarité de la physique du RS et de la propagation de défauts dans les matériaux soumis à des contraintes mécaniques cycliques.

Nous avons caractérisé ensuite le mécanisme de conduction des jonctions qui suit une conduction dominé par un effet Poole-Frenkel dans YBCO et essentiellement par un mécanisme type SCLC dans LSMO et LSCO.

On en déduit qu'une région de 1-2  $\mu\text{m}$  près de l'interface de YBCO est appauvrie en oxygène, et favorise les pièges de porteurs. Les niveaux d'énergie de ces pièges ( $E_t$ ) peuvent être augmenté linéairement par l'accroissement de l'amplitude des pulses de voltage. Ceci est une indication que l'électromigration d'oxygène pourrait se produire de façon corrélée. Le nombre de pulses appliqués  $N$  produit moins de changement sur  $E_t$  que l'augmentation de  $V_{\text{pulse}}$ . On propose une interprétation simple du transport sur YBCO appauvrie en oxygène, où les porteurs VRH peuvent être piégés par des lacunes d'oxygène, donnant un PF ou un VRH

suivant le rang de température. Une estimation de l'aire de conduction est en faveur de la nature filamenteuse de la zone affectée par le pulse.

Les mesures IV de l'interface Ag/LSCO en fonction de la température indiquent que l'on a deux phases connectées électriquement en parallèle. Une phase avec une conduction type SCLC, explique l'aspect non linéaire des courbes IV et est indépendante du RS. Une phase avec une conduction ohmique qui explique le RS.

## Perspectives

Nos résultats suggèrent fortement que le RS est dû à l'électro-migration des lacunes d'oxygène dans une région proche de l'interface métal/oxyde. Le RS correspond à un changement de résistance d'un filament inclus dans une matrice isolante de l'oxyde près de l'interface.

Pour confirmer ces hypothèses il est nécessaire de faire des expériences, *in situ*, avec des observations directes comme par exemple la microscopie électronique à transmission à haute résolution ou encore la microscopie à champ proche (Conducting Atomic Force Microscopy) pour montrer que la zone affectée par le pulse se limite à l'interface. Des mesures spectroscopiques avec une résolution sub-micrométrique [X-ray Absorption Spectroscopy (XAS), X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)] sont extrêmement utiles pour valider nos interprétations microscopiques du RS.

# Bibliographie

- [1] ITRS, The International Technology Roadmap for Semiconductors, 2013.
- [2] R. Waser y M. Aono, "Nanoionics-based resistive switching memories." *Nature materials*, vol. 6, nº 11, pp. 833-40, 2007.
- [3] A. Sawa, "Resistive switching in transition metal oxides" *Materials today*, vol. 11, nº 6, pp. 28-36, 2008.
- [4] K. Fujiwara, T. Nemoto, M. J. Rozenberg, Y. Nakamura y H. Takagi, "Resistance Switching and Formation of a Conductive Bridge in Metal/Binary Oxide/Metal Structure for Memory Devices" *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 47, nº 8, pp. 6266-6271, 2008.
- [5] S. H. Chang, S. C. Chae, S. B. Lee, C. Liu, T. W. Noh, J. S. Lee, B. Kahng, J. H. Jang, M. Y. Kim, D.-W. Kim y C. U. Jung, "Effects of heat dissipation on unipolar resistance switching in Pt-NiO-Pt capacitors" *Applied Physics Letters*, vol. 92, nº 18, p. 183507, 2008.
- [6] D.-H. Kwon, K. M. Kim, J. H. Jang, J. M. Jeon, M. H. Lee, G. H. Kim, X.-S. Li, G.-S. Park, B. Lee, S. Han, M. Kim y C. S. Hwang, "Atomic structure of conducting nanofilaments in TiO<sub>2</sub> resistive switching memory." *Nature nanotechnology*, vol. 5, nº 2, pp. 148-53, 2010.
- [7] K. M. Kim, D. S. Jeong y C. S. Hwang, "Nanofilamentary resistive switching in binary oxide system; a review on the present status and outlook." *Nanotechnology*, vol. 22, nº 25, p. 254002, 2011.
- [8] S. Tsui, a. Baikarov, J. Cmaidalka, Y. Y. Sun, Y. Q. Wang, Y. Y. Xue, C. W. Chu, L. Chen y a. J. Jacobson, "Field-induced resistive switching in metal-oxide interfaces" *Applied Physics Letters*, vol. 85, nº 2, p. 317, 2004.
- [9] C. Lenser, a. Kuzmin, J. Purans, a. Kalinko, R. Waser y R. Dittmann, "Probing the oxygen vacancy distribution in resistive switching Fe-SrTiO<sub>3</sub> metal-insulator-metal-structures by micro-x ray absorption near-edge structure" *Journal of Applied Physics*, vol. 111, nº 7, p. 076101, 2012.
- [10] C. Acha y M. J. Rozenberg, "Non-volatile resistive switching in the dielectric superconductor YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>." *Journal of physics: Condensed matter*, vol. 21, nº 4, p. 045702, 2009.
- [11] M. J. Rozenberg, M. J. Sánchez, R. Weht, C. Acha, F. Gomez-Marlasca y P. Levy, "Mechanism for bipolar resistive switching in transition-metal oxides" *Physical Review B*, vol. 81, nº 11, p. 115101, 2010.
- [12] Y. Nian, J. Strozier, N. Wu, X. Chen y A. Ignatiev, "Evidence for an Oxygen Diffusion Model for the Electric Pulse Induced Resistance Change Effect in Transition-Metal Oxides" *Physical Review Letters*, vol. 98, nº 14, p. 146403, 2007.



- [13] X. Chen, N. J. Wu, J. Strozier y A. Ignatiev, "Direct resistance profile for an electrical pulse induced resistance change device" *Applied Physics Letters*, vol. 87, nº 23, p. 233506, 2005.
- [14] C. Acha, "Electric pulse-induced resistive switching in ceramic interfaces" *Physica B: Condensed Matter*, vol. 404, nº 18, pp. 2746-2748, 2009.
- [15] P. Stoliar, M. J. Sánchez, G. Patterson y P. I. Fierens, "Thermal effects on the switching kinetics of silver/manganite memristive systems" *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 47, p. 435304, 2014.
- [16] M. Quintero, P. Levy, M. J. Sánchez, F. Gomez-Marlasca y M. J. Rozenberg, "Mechanism of Electric Pulse Induced Resistance Switching in manganites" *Physical Review B*, vol. 11, p. 114511, 2007.
- [17] S. Tsui, C. Salvo y M. Lopez, "Suppression of multi-level bipolar resistive switching in Ag/Pr<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> interfaces at low temperatures" *Journal of Applied Physics*, vol. 112, nº 11, p. 114511, 2012.
- [18] K. Daoudi, T. Tsuchiya, T. Nakajima, a. Fouzri y M. Oueslati, "Epitaxial growth of La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub> thin films on SrTiO<sub>3</sub> substrates by metal/organic deposition" *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 506, nº 2, pp. 483-487, 2010.
- [19] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change. I General Theory" *The Journal of Chemical Physics*, vol. 7, nº 12, p. 1103, 1939.
- [20] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei" *The Journal of Chemical Physics*, vol. 8, nº 2, p. 212, 1940.
- [21] M. D. Donsker y S. R. Varadhan, "Asymptotics for the wiener sausage" *Communications on Pure and Applied Mathematics*, vol. 28, p. 525, 1975.
- [22] A. Berezhkovskii, Y. Makhnovskii y R. Suris, "Kinetics of diffusion-controlled reactions" *Chemical Physics*, vol. 137, p. 41, 1989.
- [23] S. Yuste, G. Oshanin, K. Lindenberg, O. Bénichou y J. Klafter, "Survival probability of a particle in a sea of mobile traps: A tale of tails" *Physical Review E*, vol. 78, nº 2, p. 021105, 2008.
- [24] R. Mogilevsky, R. Levi-Setti, D. B. Buchholz, R. P. H. Chang y B. W. Veal, "Direct measurements of room-temperature oxygen diffusion in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>" *Physical Review B*, vol. 49, nº 9, pp. 6420-6423, 1994.
- [25] G. Ottaviani, C. Nobili, F. Nava, M. Affronte, T. Manfredini, F. C. Maticcotta y E. Galli, "Oxygen in-diffusion processes in tetragonal YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> oxide" *Physical Review B*, vol. 39, p. 9069, 1989.
- [26] J. X. Zhang, G. M. Lin, Z. C. Lin, K. F. Liang, P. C. W. Fung y G. G. Siu, "An investigation of the migration of oxygen deficiencies in the superconductor YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>" *Journal of physics: Condensed matter*, vol. 1, p. 6939, 1989.
- [27] F. Gomez-Marlasca, N. Ghenzi, P. Stoliar, M. J. Sánchez, M. J. Rozenberg, G. Leyva y P. Levy, "Asymmetric pulsing for reliable

operation of titanium/manganite memristors" *Applied Physics Letters*, vol. 98, nº 12, p. 123502, 2011.

- [28] N. Ghenzi, M. J. Sánchez, M. J. Rozenberg, P. Stoliar, F. G. Marlasca, D. Rubi y P. Levy, "Optimization of resistive switching performance of metal-manganite oxide interfaces by a multipulse protocol" *Journal of Applied Physics*, vol. 111, nº 8, p. 084512, 2012.
- [29] W. Schütz, "A history of fatigue" *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 54, nº 2, p. 263, 1996.
- [30] S. B. Lee, S. C. Chae, S. H. Chang, J. S. Lee, S. Seo, B. Kahng y T. W. Noh, "Scaling behaviors of reset voltages and currents in unipolar resistance switching" *Applied Physics Letters*, vol. 93, p. 212105, 2008.
- [31] S. Suresh, *Fatigue of Materials*, Cambridge University Press, 1998.
- [32] J. Kohout, "Temperature dependence of stress-lifetime fatigue curves" *Fatigue Fracture of Engineering Materials and Structures*, vol. 23, nº 12, pp. 969-977, 2000.
- [33] F.-C. Chiu, "A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films" *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2014, p. 1, 2013.
- [34] B. Wuyts, V. Moshchalkov y Y. Bruynseraede, "Resistivity and Hall effect of metallic oxygen-deficient  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  films in the normal state." *Physical review B*, vol. 53, nº 14, pp. 9418-9432, 1996.
- [35] A. Matsushita, T. Oguchi, K. Kimura, T. Matsumoto, T. Hatano, K. Ogawa y S. Takayanagi, "Low temperature specific heat and electrical resistivity in orthorombic  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$  and tetragonal  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ " *Japanese Journal of Applied Physics.*, vol. 26, p. 1953, 1987.
- [36] F. P. Milliken, T. Doderer, R. H. Koch y C. C. Tsuei, "Transport in insulating  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ " *Physical review B*, vol. 62, p. 9143, 2000.
- [37] B. I. Shklovskii y A. L. Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors*, Springer Berlin Heidelberg, 1984.
- [38] K. M. Kim y C. S. Hwang, "The conical shape filament growth model in unipolar resistance switching of  $\text{TiO}_2$  thin film" *Applied Physics Letters*, vol. 94, nº 12, p. 122109, 2009.
- [39] P. W. Blom, M. J. M. de Jong y M. G. van Munster, "Electric-field and temperature dependence of the hole mobility on poly (p-phenylene vinylene)" *Physical review B*, vol. 55, p. 656, 1997.
- [40] F. Gomez-Marlasca, N. Ghenzi, A. G. Leyva, C. Alborno, D. Rubi, P. Stoliar y P. Levy, "Modeling electronic transport mechanisms in metal-manganite memristive interfaces" *Journal of Applied Physics*, vol. 113, nº 14, p. 144510, 2013.

## Résumé

Les mémoires vives à changement de résistance (ReRAM de l'anglais Resistive Random Access Memories) attirent fortement l'attention car elles sont considérées comme unes des plus prometteuses pour la prochaine génération de composants. Ceci est dû à leurs basse consommation de puissance, leurs vitesse de commutation élevée et leur potentiel pour devenir une mémoire à haute densité compatible avec la technologie Complementary Metal–Oxide–Semiconductor (CMOS). Ces mémoires se basent sur l'effet de commutation résistive (RS de l'anglais resistive switching) qui est un changement réversible de la résistivité contrôlé par un champ électrique externe. Il a été proposé que le RS soit couplé avec la migration de lacunes d'oxygène qui permet de générer, de façon réversible, un canal de conduction dans l'oxyde. Plusieurs expériences ont été menées pour élucider les mécanismes de la commutation pendant les dernières années sans aucune conclusion définitive sur le mécanisme sous-jacent au RS. Le principal objectif de ce travail est de comprendre les mécanismes physiques qui contrôlent le RS et de pointer quels sont les paramètres clés qui pourraient améliorer la performance des dispositifs d'un point de vue technologique.

Dans cet mémoire nous présentons des études de RS dans différentes interfaces métal/oxyde en utilisant de l'or, de l'argent et du platine comme métaux et des oxydes complexes :  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO),  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  (LSMO) et  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$  (LSCO). Ces oxydes ont été choisis car ce sont des systèmes à électrons fortement corrélés ayant des propriétés physiques qui dépendent fortement de la stœchiométrie d'oxygène. Ils ont une structure similaire (type pérovskite) et une haute mobilité d'oxygène.

Nous avons réalisé la validation du principe de fonctionnement pour chaque type de jonction et expliqué le RS en utilisant un modèle de diffusion de lacunes d'oxygène assistée par champ électrique. Nous avons caractérisé ensuite le mécanisme de conduction des jonctions qui suit une conduction dominée par un effet Poole-Frenkel dans YBCO et par un mécanisme type SCLC dans LSCO et le LSMO. La faisabilité des dispositifs de mémoire dans ces jonctions a été testée atteignant des répétitivités élevées avec une consommation de puissance optimale avec plus de  $10^3$  commutations RS réussies.

Nous avons également étudié l'effet d'accumulation d'impulsions électriques cycliques d'amplitude croissante sur l'état de résistance de la mémoire non-volatile de la jonction. On a trouvé une relation entre l'amplitude du RS et le nombre d'impulsions appliquées pour une amplitude et une température fixées. Cette relation est similaire à l'équation de Basquin qui décrit la loi d'endommagement dans les essais mécaniques de fatigue reliant la contrainte appliquée au nombre de répétitions de la sollicitation (temps de vie). Ceci fait ressortir la similarité de la physique du RS et de la propagation de défauts dans les matériaux soumis à des contraintes mécaniques cycliques.

Finalement, nous avons analysé l'évolution temporelle de l'état résistif rémanent dans l'interface oxyde-métal. Le temps de relaxation peut se décrire par une loi exponentielle étendue qui est caractérisée par un exposant d'étirement près de 0.5. Nous trouvons que les temps caractéristiques augmentent avec la température et la puissance appliquée ce qui veut dire que ce n'est pas un phénomène classique d'activation thermique. Les résultats mettent clairement en évidence la relation entre le RS et la diffusion de lacunes d'oxygène dans une surface avec une densité de pièges dépendante de la température et qui peut correspondre physiquement à la diffusion aux joints de grains.

---

Resistive Random Access Memories (RRAM) have attracted significant attention recently, as they are considered as one of the most promising candidates for the next generation of non-volatile memory devices. This is due to its low power consumption, fast switching speed and the ability to become a high density memory compatible with the conventional Complementary Metal–Oxide–Semiconductor (CMOS) processes. The working principle of this kind of memories is the resistive switching (RS) phenomenon which is simply the controlled reversible change in the resistivity of a junction generated by an external electric field. It has been proposed that the RS is coupled with the migration of oxygen vacancies generating a reversible conduction path inside the oxide. Many experiments have been done to address the switching mechanism during the last decade without any conclusive answer of what is the physical mechanism beneath RS. The main goal of the present work is to understand the physical mechanism that controls the RS and to point out which are the key parameters that can help improve the performance of the memory devices from a technological point of view.

In this dissertation we report on the studies of RS in different interfaces metal/oxide where we have utilized gold, silver and platinum as metal and as complex oxides:  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO),  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  (LSMO) and  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$  (LSCO). These oxides have been chosen because all of them are strongly correlated compounds with physical properties strongly dependent of their oxygen stoichiometry. They also have a similar crystalline structure (perovskite type) and a high oxygen mobility.

Our results show that bipolar RS on all these systems is satisfactorily explained by a model of electric assisted diffusion of oxygen vacancies. We also characterize the conduction mechanism of the junctions. We show that, while the behavior of the metal/LSCO and metal/LSMO interfaces are consistent with space charge limited conduction (SCLC), conduction in the metal/YBCO interface is consistent with Poole-Frenkel transport. Feasibility of memory devices based on the junctions under study has been tested. In particular, we present an algorithm that, while reaching high repeatability of resistance values in over  $10^3$  successful switching events, optimizes power consumption.

We have also studied the effects of accumulating cyclic electrical pulses of increasing amplitude on the non-volatile resistance state of the junctions. We have found a relation between the RS amplitude and the number of applied pulses, at a fixed amplitude and temperature. This relation remains very similar to the Basquin equation used to describe the stress-fatigue lifetime curves in mechanical tests. This points out to the similarity between the physics of the RS and the propagation of defects in materials subjected to repeated mechanical stress. This relation can be used as the basis to build an error correction scheme.

Finally, we have analyzed the time evolution of the remnant resistive state in the oxide-metal interfaces. The time relaxation can be described by a stretched exponential law that is characterized by a power exponent close to 0.5. We found that the characteristic time increases with increasing temperature and applied power which means that this is not a standard thermally activated process. The results are a clear evidence of the relation between RS and the diffusion of oxygen vacancies on a surface with a temperature-dependent density of trapping centers, which may correspond, physically, to the diffusion along grain boundaries.