



HAL
open science

Développement, mécanismes de programmation et fiabilité de mémoires non volatiles à commutation de résistance MRAM et OxRRAM

Lorène Courtade

► **To cite this version:**

Lorène Courtade. Développement, mécanismes de programmation et fiabilité de mémoires non volatiles à commutation de résistance MRAM et OxRRAM. Physique [physics]. Université du Sud Toulon Var, 2009. Français. NNT: . tel-00536904

HAL Id: tel-00536904

<https://theses.hal.science/tel-00536904>

Submitted on 18 Nov 2010

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

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

Thèse de doctorat de l'Université du Sud Toulon – Var

Spécialité : Physique
Discipline : micro et nanoélectronique

rédigée par
Lorène COURTADE

pour l'obtention du titre de
Docteur d'Université

Développement, mécanismes de programmation et
fiabilité de mémoires non volatiles à commutation de
résistance MRAM et OxRRAM

Thèse dirigée par : Christophe MULLER

Date de soutenance : 17 décembre 2009

Commission d'examen :

Mr D.J. Wouters, Docteur, IMEC, Louvain	Président
Mme B. De Salvo, Ingénieur, CEA/Leti, Grenoble	Rapporteur
Mr D. Chateigner, Professeur, ENSICAEN, Caen	Rapporteur
Mr J-L. Autran, Professeur, Université de Provence, Marseille	Examineur
Mr D. Goguenheim, Enseignant chercheur, ISEN, Toulon	Examineur
Mr K. MacKay, Ingénieur, Crocus Technology, Grenoble	Examineur
Mr Ch. Muller, Professeur, Polytech'Marseille, Marseille	Examineur
Mr Ch. Turquat, Maître de Conférences, Toronto	Examineur

PLAN DE LA THESE

<u>Introduction</u>	1
<u>Etat de l'art des technologies mémoires</u>	
1. Classification des technologies mémoires	8
2. Les mémoires FeRAM	10
3. Les mémoires à commutation de résistance	13
1.1. Mémoires magnétorésistives MRAM.....	13
1.2. Mémoires à changement de phase PCM.....	16
1.3. Mémoires résistives ReRAM.....	18
4. Positionnement du travail de thèse dans ce contexte	20
<u>Partie A : Evaluation de la fiabilité des mémoires magnétiques MRAM</u>	
<u>Chapitre 1 : Evolution de la technologie MRAM</u>	
1.1. Technologie MRAM	27
1.1.1. Performances de la technologie MRAM.....	27
1.1.2. Architecture d'une cellule MRAM.....	28
1.1.3. Ecriture d'une cellule MRAM conventionnelle.....	30
1.1.4. Lecture d'une cellule MRAM conventionnelle.....	32
1.1.5. Limitations de la technologie MRAM conventionnelle.....	34
1.2. Evolution de la structure des jonctions magnétiques tunnel	35
1.2.1. Evolution de l'oxyde tunnel.....	35
1.2.2. Evolution de l'empilement magnétique.....	35
1.3. Evolution de la technologie MRAM	37
1.3.1. Cellule Toggle MRAM.....	37
1.3.2. Cellule TA-MRAM.....	39
1.3.3. Cellule STT-RAM.....	43
1.4. Vers la fiabilité des mémoires MRAM	45
<u>Chapitre 2 : Fiabilité de jonctions magnétiques tunnel dédiées aux cellules TA-MRAM</u>	
2.1. Description des échantillons	51
2.2. Méthodologie de caractérisations physique et électrique	52
2.2.1. Caractérisation physique.....	52
2.2.2. Caractérisation électrique.....	53
2.3. Etude préliminaire de jonctions à base d'AlO_x	55
2.3.1. Quelques éléments sur la fabrication des jonctions.....	55
2.3.2. Analyse microstructurale des jonctions $\text{CoFe}/\text{AlO}_x/\text{CoFe}$	58
2.3.3. Fiabilité des jonctions $\text{CoFe}/\text{AlO}_x/\text{CoFe}$	61
2.3.4. Analyse microstructurale du claquage.....	67
2.3.5. Premier bilan et évolution vers une barrière tunnel MgO	68
2.4. Etude des jonctions à base de MgO	69
2.4.1. Architecture des jonctions.....	69
2.4.2. Localisation d'une jonction claquée par OBIRCH.....	70

2.4.3. Caractérisation électrique.....	71
2.4.4. Analyse microstructurale du claquage.....	86
2.5. Synthèse générale.....	87

Partie B : Développement et mécanismes de programmation d'éléments mémoires OxRRAM

Chapitre 1 : Les mémoires à commutation de résistance

1.1. Technologie ReRAM.....	97
1.1.1. Architecture.....	97
1.1.2. Stockage de l'information.....	98
1.1.3. Origine et évolution des phénomènes de commutation.....	99
1.2. Classification des technologies ReRAM.....	100
1.2.1. Mémoires de type « fusible/antifusible ».....	100
1.2.2. Mémoires à effet électronique.....	101
1.2.3. Mémoires « nanoionique ».....	101
1.2.4. Mémoires macromoléculaires.....	102
1.2.5. Bilan succinct des mécanismes de commutation.....	103
1.3. Caractéristiques des différentes technologies ReRAM.....	104
1.4. Mémoires OxRRAM.....	106
1.4.1. Mécanismes de commutation.....	106
1.4.2. Derniers développements technologiques.....	110
1.4.3. Etat de l'art dans l'industrie.....	111
1.4.4. Positionnement du travail par rapport à l'état de l'art.....	113

Chapitre 2 : Structures résistives élémentaires : optimisation des étapes technologiques en vue d'une amélioration des performances électriques

2.1 Présentation de la démarche.....	117
2.2. Méthologie de caractérisation physique et électrique.....	118
2.2.1. Caractérisation microstructurale.....	118
2.2.2. Caractérisation électrique.....	119
2.3. Empilement simple NiO/Ni/SiO₂/Si₃N₄/Si.....	121
2.3.1. Caractérisation microstructurale.....	121
2.3.2. Conditions d'oxydation.....	123
2.3.3. Comportement électrique de type fusible.....	123
2.3.4. Microstructure des couches et cinétique d'oxydation.....	127
2.3.5. Expériences de diffraction de rayons X <i>in situ</i>	130
2.3.6. Comparaison des conditions d'oxydation.....	134
2.3.7. Synthèse.....	134
2.4. Stabilisation de la microstructure du nickel par recuit pré-oxydation.....	137
2.4.1. Impact du recuit pré-oxydation.....	137
2.4.2. Commutation de résistance réversible.....	139
2.5. Insertion d'une couche de TiN/Ti.....	142
2.5.1. Comparaison des voies de dépôt de la couche de TiN.....	142
2.5.2. Comportement électrique.....	145
2.5.3. Synthèse.....	149
2.6. Comparaison des techniques d'obtention de NiO.....	150
2.6.1. Description des échantillons.....	150

2.6.2. Microstructure des couches de Ni et de NiO.....	152
2.6.3. Etude comparative des performances électriques.....	156
2.6.4. Synthèse.....	164
2.7. Quels choix pour les structures intégrées ?	166
2.7.1. Bilan des améliorations apportées.....	166
2.7.2. Un avantage certain pour la voie d'oxydation.....	166

Chapitre 3 : Vers l'intégration de l'oxyde de nickel dans des structures de faibles dimensions

3.1. Approche expérimentale.....	171
3.1.1. Fabrication de structures intégrées.....	171
3.1.2. Méthodologie de caractérisation des structures intégrées.....	173
3.2. Caractérisation microstructurale avant oxydation.....	174
3.3. Oxydation du nickel intégré dans des vias.....	177
3.3.1. Impact de la microstructure du Ni sur les propriétés électriques.....	177
3.3.2. Etude in situ de la cinétique d'oxydation du nickel.....	178
3.3.3. Oxydation de réseaux de vias de même diamètre.....	189
3.3.4. Oxydation localisée au fond des vias par recuit rapide.....	191
3.3.5. Synthèse sur les propriétés microstructurales de l'oxyde NiO.....	196
3.4. Performances électriques.....	198
3.4.1. Conduction à l'échelle locale.....	198
3.4.2. Commutation bipolaire.....	199
3.4.3. Commutation unipolaire.....	203
3.4.4. Rétention.....	206
3.4.5. Influence de la température.....	207
3.4.6. Bilan.....	208
3.5. Un pas supplémentaire vers l'intégration ultime.....	209
3.5.1. Description des échantillons.....	209
3.5.2. Observation d'un via unique.....	210
3.5.3. Caractérisation électrique.....	212
3.6. Synthèse générale.....	213

Synthèse générale..... 217

1. Préambule.....	219
2. Fiabilité de jonctions TA-MRAM.....	220
2.1. Evaluation de la fiabilité des barrières tunnel MgO.....	223
2.2. Perspectives.....	224
3. Mécanismes de commutation de l'oxyde de nickel.....	225
3.1. Comparaison des techniques d'obtention de l'oxyde de nickel.....	225
3.2. Identification des mécanismes de commutation.....	234
4. OxRRAM versus MRAM.....	237

Conclusion..... 241

Bibliographie..... 245

Publications et présentations des travaux de thèse..... 261

Introduction

Introduction

Introduction

La microélectronique a montré au cours des vingt dernières années une évolution rapide motivée par l'accroissement des performances (en terme de rapidité, capacité et consommation) et par l'abaissement des coûts. Avec un volume annuel de 200 Milliards de dollars, le marché des mémoires est un domaine clé dans l'évolution de la microélectronique. Ce marché englobe l'électronique grand public, les transports, les applications médicales et spatiales et la robotique en général. L'enjeu majeur est d'accéder à la mémoire universelle qui remplacera toutes les autres en associant la densité et l'endurance "illimitée" (*i.e.* $> 10^{15}$ cycles de lecture/écriture) des DRAM, la rapidité des SRAM et la non-volatilité des Flash. La technologie des mémoires non-volatiles est dominée actuellement par les mémoires Flash et EEPROM (Electrically Erasable Programmable Read Only Memory) qui sont utilisées avec un grand succès commercial dans les applications portables (appareils photo numériques, clés USB, etc.). Cependant, elles présentent un certain nombre de limitations telles qu'une endurance limitée (10^5 – 10^6 cycles), un temps d'écriture long ($>10 \mu\text{s}$) et des tensions d'opération élevées ($>10 \text{ V}$). Par ailleurs, la réduction drastique des dimensions des dispositifs élémentaires se heurte, en particulier, aux limites physiques des matériaux intégrés dans l'architecture de la mémoire. Il s'avère alors nécessaire d'envisager d'autres solutions technologiques.

Les technologies de type EEPROM et Flash restent cependant prometteuses et font l'objet de recherches et d'innovations afin de satisfaire à la réduction de taille imposée par les filières CMOS. On peut citer, en particulier, les mémoires à "silicium contraint" basées sur l'utilisation d'alliages $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ou les mémoires dites à "grille discrète" (SONOS, nanocristaux de silicium...) dérivant des mémoires Flash conventionnelles et permettant une amélioration des performances et une évolution vers les mémoires "multibits". En marge de ces technologies mémoires non volatiles conventionnelles, les grands groupes industriels développent actuellement des mémoires innovantes en intégrant un matériau fonctionnel (*i.e.* présentant une propriété physique particulière) dans l'élément de mémorisation. Cet effort conduit à différentes technologies telles que les mémoires FeRAM (Ferroelectric RAM), MRAM (Magnetoresistive RAM), PCM (Phase Change RAM) et ReRAM (Resistive RAM). Les mémoires FeRAM qui utilisent l'accumulation permanente de charges sur les armatures d'un condensateur ferroélectrique, peuvent être classées dans la catégorie des mémoires à stockage de charges. En revanche, les technologies MRAM, PCM et ReRAM reposent sur des concepts dans lesquels la discrimination des deux états du point mémoire est assurée par un changement de résistance.

Dans cette thèse, nous allons nous intéresser tout particulièrement aux technologies MRAM et OxRRAM (Oxide Resistive RAM) possédant l'avantage d'être, comme la technologie

Introduction

Flash, à la fois non volatile, et compatible avec la technologie MOS. De plus, elles promettent, suivant l'architecture adoptée, d'être aussi rapides qu'une SRAM, aussi dense qu'une DRAM et avoir une endurance quasi-illimitée.

Ce manuscrit de thèse se scinde en deux grandes parties notées A et B. Après un état de l'art des technologies mémoires émergentes présentant leur principe de fonctionnement, leurs avantages et inconvénients, la partie A sera consacrée à la technologie MRAM. Au cours d'une introduction générale (chapitre 1) sur l'élément de base des cellules mémoires MRAM, *i.e.* la jonction magnétique tunnel, nous verrons comment la structure de celle-ci a évolué au fil des améliorations technologiques. Le chapitre 2 sera centré sur la fiabilité de l'oxyde tunnel intégré dans la jonction magnétique. Nous verrons que la méthodologie d'analyse et les procédures de test ont tout d'abord développées et validées sur des jonctions magnétiques tunnel intégrant un oxyde d'aluminium AlO_x , puis transposées à des jonctions plus avancées intégrant un oxyde de magnésium MgO .

Dans la partie B du manuscrit consacrée à la technologie OxRRAM, nous présenterons, dans le chapitre 1, les mécanismes de commutation de résistance et les potentialités des mémoires résistives ReRAM. Le chapitre 2 sera axé sur le développement et la compréhension des mécanismes physiques de programmation des mémoires OxRRAM intégrant un oxyde binaire NiO dans l'élément de mémorisation. Un accent particulier sera porté sur le développement d'une solution technologique simple dans son mode de fabrication et permettant d'aboutir à un empilement présentant des performances électriques conformes aux spécifications. S'il est démontré que ce procédé est facile à mettre en œuvre et que les caractéristiques électriques des éléments de mémorisation sont à la hauteur des attentes, il serait alors possible d'envisager l'intégration de l'oxyde de nickel dans des structures de très faibles dimensions et de viser une réduction substantielle de la taille de la cellule mémoire. Cette dernière approche sera développée dans le chapitre 3.

Pour clore le manuscrit, une synthèse générale fera un bilan des résultats obtenus et évoquera les perspectives de ce travail, avant de proposer une convergence des technologies MRAM et ReRAM semblant pourtant si différentes de prime abord...

Etat de l'art
des technologies mémoires

Depuis près de 40 ans, l'industrie microélectronique prospère grâce à la technologie CMOS (Complementary Metal-Oxide-Semiconductor) dont l'évolution est dictée par la loi de Moore prédisant une réduction de taille du transistor d'un facteur deux tous les 18 mois. Cependant, d'ici une dizaine d'années, ce modèle économique devrait atteindre ses limites ; la technologie se heurtant à des barrières physiques incontournables. Actuellement, les motifs de base des circuits les plus avancés mesurent 45 nm (*e.g.* dernier processeur Penryn d'Intel) et ces dimensions devraient atteindre 16 nm d'ici 2019 comme le prévoit la feuille de route de l'industrie microélectronique [ITRS 2007, "ERD"]. A titre d'illustration, la Figure 1 présente la "roadmap" technologique d'Intel [Bohr, 2006] dans laquelle différentes voies sont explorées pour prolonger la loi de Moore :

- L'intégration de nouveaux matériaux (*e.g.* matériaux high- κ à forte constante diélectrique ; remplacement du polysilicium de grille par un siliciure ; alliages SiGe permettant de contraindre le canal ; matériaux low- κ pour les interconnexions...)
- Le développement de nouveaux concepts (*e.g.* grille enrobante ; dispositifs multi-grilles ; nanofils de silicium ; nanotubes de carbone...).

Cette démarche devrait permettre d'assurer la pérennité de la technologie au-delà du nœud 22 nm. A un niveau plus "système", les améliorations proviennent également d'innovations en termes d'architectures hétérogènes (SoC System-on-Chip, multi-cœurs...), ou d'empilement tridimensionnel de puces (SiP System-in-Package) avec de nouvelles solutions de packaging (TSV Through Silicon Via, flip chip...).

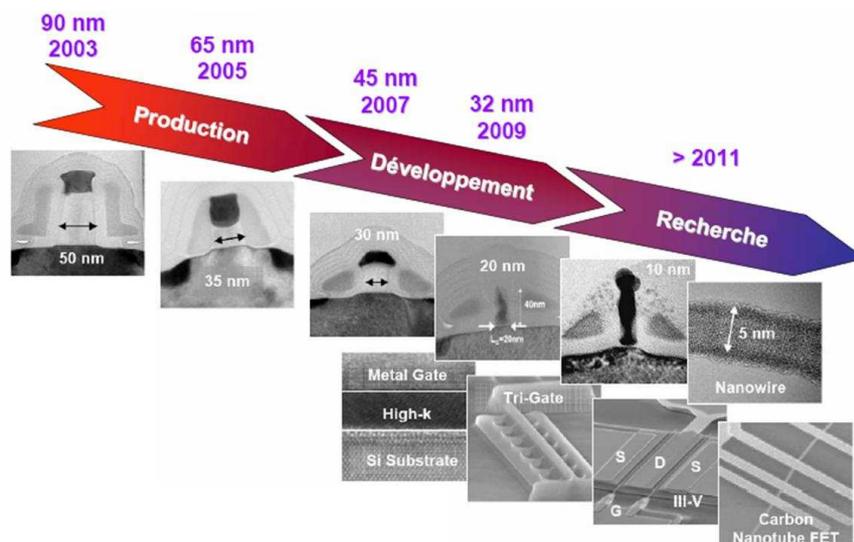


Figure 1 : Roadmap technologique des transistors de la société Intel [Bohr, 2006].

Concernant les mémoires, l'industrie microélectronique est confrontée à une demande croissante de technologies associant la non volatilité de l'information stockée à une faible

consommation d'énergie et à des temps d'accès très courts. Dans les mémoires conventionnelles, de type Flash ou EEPROM, la dimension des dispositifs élémentaires a été réduite avec succès, permettant d'atteindre des capacités de stockage très importantes (plusieurs Gbits). Cependant, avec cette réduction de taille (ou "downscaling"), ces cellules mémoires atteindront leurs limites dans un futur proche. Cette réduction drastique des dimensions des dispositifs élémentaires se heurte, en particulier, aux limites physiques des matériaux intégrés dans l'architecture de la mémoire. Il s'avère alors nécessaire d'envisager d'autres solutions technologiques.

1. Classification des technologies mémoires

Les technologies mémoires peuvent être classées en deux catégories : les mémoires volatiles (DRAM, Dynamic Random Access Memory ou SRAM, Static RAM) et les mémoires non volatiles. Cette classification se fait selon leur aptitude à conserver ou non une information stockée en l'absence d'alimentation externe. Parmi les mémoires non volatiles, une nouvelle différenciation peut être faite selon la forme sous laquelle la donnée binaire est stockée. Ainsi, on distingue les dispositifs mémoires utilisant un stockage de charges de ceux basés sur une variation de résistance (Figure 2). Les technologies de type EPROM (Electrically Programmable Read Only Memory), EEPROM (Electrically Erasable PROM) et Flash correspondent à une évolution de dispositifs mémoires utilisant le stockage de charges dans une grille en silicium polycristallin (ou polysilicium). Ces technologies restent prometteuses et font l'objet de recherches et d'innovations afin de satisfaire à la réduction de taille imposée par les filières CMOS. On peut citer, en particulier, les mémoires à "silicium contraint" basées sur l'utilisation d'alliages $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ou les mémoires dites à "grille discrète" (SONOS, nanocristaux de silicium...) dérivant des mémoires flash conventionnelles et permettent une amélioration des performances et une évolution vers les mémoires "multibits".

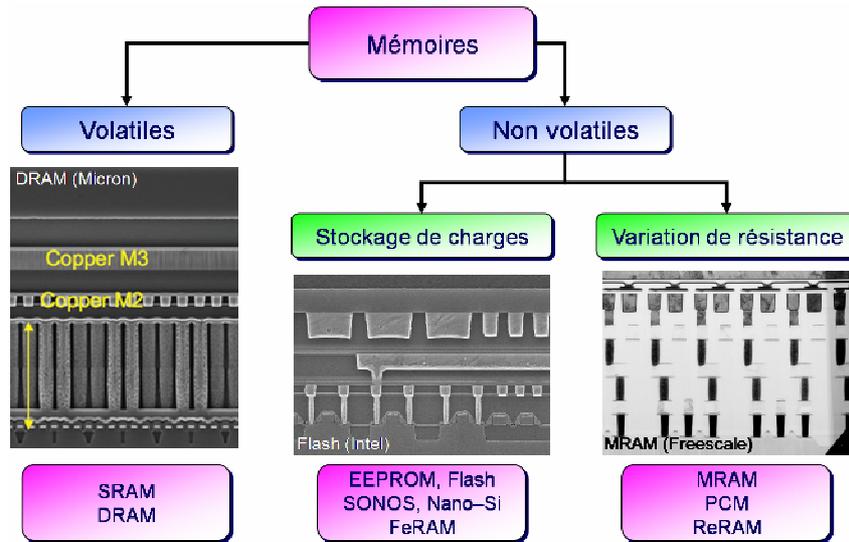


Figure 2 : Classification des mémoires selon leur aptitude à conserver ou non une information en l'absence d'alimentation externe (volatilité), puis, pour les mémoires non volatiles, selon la forme sous laquelle la donnée binaire est stockée.

En marge de ces technologies mémoires non volatiles conventionnelles, les grands groupes industriels développent, depuis plusieurs années, des mémoires innovantes intégrant un matériau fonctionnel (*i.e.* présentant une propriété physique particulière) dans l'élément de mémorisation. Cet effort conduit à différentes technologies telles que les mémoires FeRAM (Ferroelectric RAM), MRAM (Magnetoresistive RAM), PCM (Phase Change RAM) et ReRAM (Resistive RAM). Les mémoires FeRAM qui utilisent l'accumulation permanente de charges sur les armatures d'un condensateur ferroélectrique, peuvent être classées dans la catégorie des mémoires à stockage de charges. En revanche, les technologies MRAM, PCM et ReRAM reposent sur des concepts dans lesquels la discrimination des deux états du point mémoire est assurée par un changement de résistance (Figure 2). D'après les données disponibles dans l'ITRS 2007 [ITRS, Emerging Research Devices, 2007], il est possible de donner les caractéristiques de ces quatre concepts et de les comparer aux performances des dispositifs conventionnels (Tableau 1).

Etat de l'art des technologies mémoires

	Mémoires conventionnelles			Mémoires émergentes			
	Mémoires volatiles		Mémoires non volatiles				
	DRAM	SRAM	EPROM EEPROM Flash	FeRAM	MRAM	PCM	ReRAM
Mécanisme de stockage	Stockage de charges	Bascule électronique	Stockage de charges		Variation de résistance		
Architecture	1T/1C ou 1T	6T	1T	1T/1C	1T/1MIJ ou 2T/1MIJ	1T/1R	1T/1R ou 1D/1R
Plus petite dimension lithographique F démontrée	68 nm	65 nm	90 nm	180 nm	90 nm	65 nm	90 nm
Taille de la cellule mémoire	6F ²	140F ²	5F ²	22F ²	20F ²	4,8F ²	8 F ²
Temps de lecture (ns)	< 10	0,3	10	45	20	60	10
Temps d'écriture/effacement (ns)	< 10	0,3	1000	10	20	50	10
Rétention	64 ms	64 ms	> 10 ans	> 10 ans	> 10 ans	> 10 ans	> 10 ans
Nombre de cycles d'écriture	> 3×10 ¹⁶	> 3×10 ¹⁶	10 ⁵	10 ¹⁴	> 3×10 ¹⁶	10 ⁸	10 ⁶
Tension d'écriture (V)	2,5	2,5	10	0,9 – 3,3	1,5	3	0,5
Tension de lecture (V)	2	2	2	0,9 – 3,3	1,5	3	0,15
Energie d'écriture (J/bit)	5×10 ⁻¹⁵	5×10 ⁻¹⁵	10 ⁻¹⁴	3×10 ⁻¹⁴	7×10 ⁻¹¹	5×10 ⁻¹²	5×10 ⁻¹⁴

Tableau 1 : Comparaison des performances des principales technologies mémoires.

2. Les mémoires FeRAM

La Figure 3 présente une coupe d'une cellule mémoire FeRAM dans sa configuration la plus simple, comprenant un condensateur ferroélectrique commandé par un transistor MOS (cellule 1T/1C). Il existe cependant d'autres types d'architecture de mémoire pour lesquelles le nombre de condensateurs et de transistors peut varier. La majorité des FeRAM produites actuellement possèdent une architecture 2T/2C (2 transistors pour 2 condensateurs) très fiable

mais très encombrante (Figure 4). La tendance est donc de passer à une architecture 1T/1C permettant de réduire de 60% la dimension de la cellule. Dans les deux types d'architectures, le contrôle de la tension aux bornes du condensateur est assuré par trois lignes conductrices appelées "Word Line", "Bit Line" et "Plate Line".

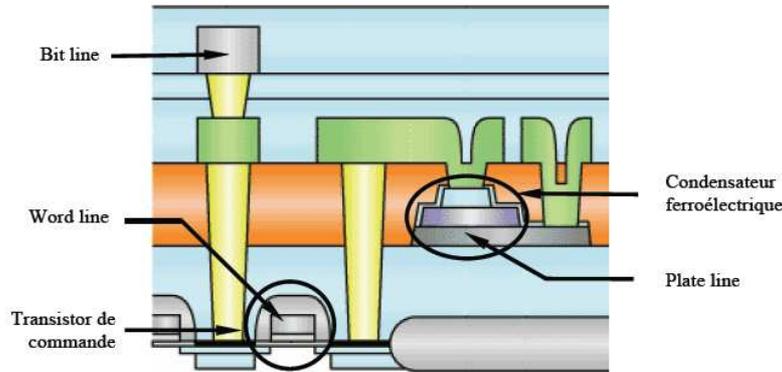


Figure 3 : Architecture simplifiée d'une cellule mémoire FeRAM (d'après Fujitsu). Cette structure est du type 1T/1C, c'est-à-dire 1 transistor (T) pour 1 condensateur (C).

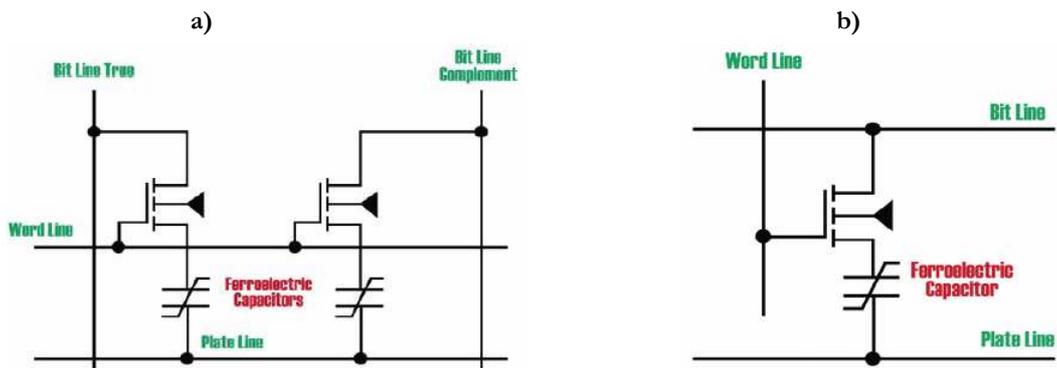


Figure 4 : a) Architecture 2T/2C ; b) Architecture 1T/1C.

Il est important de noter que la donnée binaire (0 ou 1) est stockée dans le condensateur ferroélectrique. Ce condensateur est constitué d'un matériau ferroélectrique inséré entre deux électrodes conductrices. Tout matériau ferroélectrique peut voir son état de polarisation renversé sous l'effet d'un champ électrique externe. Cela est rendu possible par la présence, au sein du matériau ferroélectrique, de régions de polarisations indépendantes ("domaines ferroélectriques") dont la configuration évolue avec la tension externe. La croissance et la réorientation de ces domaines dans la direction du champ électrique appliqué explique l'existence d'un cycle d'hystérésis (P,E). La rémanence d'une polarisation en l'absence de tension externe (polarisation rémanente noté P_R) confère à la mémoire son caractère non volatile. Ainsi, les deux états binaires correspondent respectivement aux deux états de polarisation rémanente $+P_R$ et $-P_R$.

De par leur rapidité et leur faible consommation, les mémoires FeRAM sont utilisées

depuis quelques années déjà pour des applications de niche telles que les étiquettes électroniques (ou tags) RFID (Radio Frequency IDentification) et les cartes à puces pour l'identification, les applications biométriques et la monétique. Toutefois, les procédés d'intégration sont complexes et l'aptitude du condensateur ferroélectrique à supporter la réduction de taille reste très limitée, la discrimination des deux états de polarisation devenant de plus en plus difficile. Pour tenter de contrecarrer cet effet et satisfaire à la contrainte de miniaturisation des filières CMOS, les condensateurs planaires conventionnels peuvent être remplacés par des condensateurs présentant une géométrie tridimensionnelle (Figure 5). Par ce biais, la surface "réelle" du condensateur est augmentée par l'apport des "bords" sans toutefois modifier la surface occupée par un point mémoire sur le wafer de silicium.

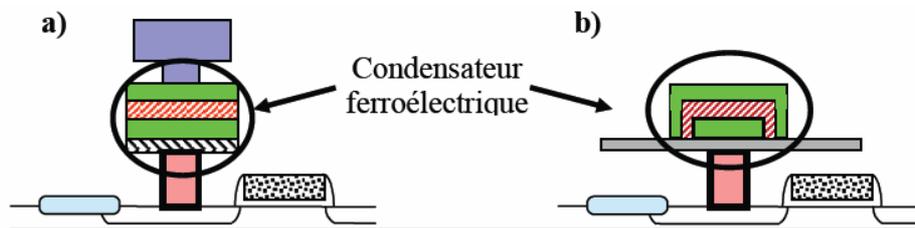


Figure 5 : Evolution de l'architecture du point mémoire FeRAM : a) condensateur planaire (en vert : électrodes ; en rayé rouge et blanc : matériau ferroélectrique). b) condensateur 3D : augmentation de la polarisation par unité de surface par la contribution électrique des bords du condensateur ("side walls").

Différents groupes académiques et industriels se sont engagés dans des programmes de recherche visant à intégrer des condensateurs 3 dimensions dans une architecture silicium submicronique. Plusieurs solutions ont été proposées :

- Les compagnies Infineon et Toshiba ont démontré avec succès une cellule FeRAM intégrant des condensateurs 3D verticaux placés en haut d'une architecture mémoire de type NAND. Ce concept permet une intégration dans les technologies sub-100 nm [Nagel, 2004].
- Symetrix et Primaxx [Joshi, 2004] d'une part, Samsung [Koo, 2005] en collaboration avec le TTT à Tokyo [Nagai, 2006] de l'autre ont développé des structures de type "trench" (de manière similaire aux mémoires DRAM) dans lesquelles les deux électrodes et le matériau ferroélectrique sont déposés dans une tranchée creusée dans le substrat de silicium.
- L'équipe de J.F. Scott à l'Université de Cambridge a, quant à elle, démontré l'intégration de nanotubes ferroélectriques à l'intérieur de structures tridimensionnelles [Morrison, 2003 ; Scott, 2005a ; Scott, 2005b].
- Enfin, une dernière alternative consiste à fabriquer des condensateurs "boutons" (ou

"pin-shaped") comme cela a été développé conjointement par l'IMEC et STMicroelectronics dans le projet européen FLEUR ("Ferroelectric for EUROpe, IST-2000-30153) [Zambrano, 2003]. Dans cette géométrie, le matériau ferroélectrique est déposé sur une électrode gravée [Goux, 2005a ; Goux, 2005b]. La compatibilité de condensateurs 3D avec une technologie CMOS 180 nm a été démontrée [Goux, 2006].

La fabrication de condensateurs 3D pourrait résoudre certains problèmes liés à cette technologie mémoire. Cependant, la complexité d'intégration semble compromettre leur développement sur des nœuds technologiques sub-90 nm. Les produits existants et le développement jusqu'à 64 Mbits pour une technologie 130 nm démontrent la viabilité de la technologie FeRAM pour des marchés de niche.

3. Les mémoires à commutation de résistance

Le terme générique de commutation de résistance ("resistance switching") dépend très directement de la nature et de la propriété fondamentale du matériau fonctionnel intégré dans l'élément de mémorisation. Il convient donc de différencier les mémoires MRAM, PCM et ReRAM, chacune d'elles faisant appel à un mécanisme physique de commutation très différent.

3.1. Mémoires magnéto-résistives MRAM

L'électronique de spin ou spintronique est une discipline à la frontière entre magnétisme et électronique. La spintronique utilise à la fois la charge électrique et le spin de l'électron (considéré classiquement comme la rotation de l'électron sur lui-même). Elle étudie et exploite les propriétés quantiques du spin de l'électron notamment dans la magnéto-résistance géante (GMR, Giant Magneto-Resistance) qui est un effet observé dans des nanostructures constituées d'une alternance de couches ferromagnétiques et de couches non magnétiques. Cet effet résulte de l'interaction entre le spin des électrons et l'orientation de l'aimantation des couches ferromagnétiques.

Le phénomène de magnéto-résistance est utilisé dans les têtes de lecture des disques durs modernes ou encore dans les mémoires magnétiques MRAM. Les nombreux avantages de ces dernières (non volatilité, faibles temps d'accès, endurance supposée infinie, compatibilité avec les procédés CMOS) en font une alternative intéressante aux dispositifs conventionnels. La mémoire MRAM associe, en particulier, la rapidité d'une SRAM (temps d'accès de quelques nanosecondes) à la non volatilité d'une Flash. Par ailleurs, contrairement à la mémoire Flash qui ne supporte

qu'un nombre de cycles d'écriture limité ($\approx 10^5$), la mémoire MRAM présente une endurance illimitée.

Dans la technologie MRAM, le stockage de l'information n'est plus assuré par des charges électriques comme dans les mémoires conventionnelles mais par un changement de résistance d'une nanostructure magnétique. Ces jonctions, lithographiées et gravées sous la forme de piliers de dimensions submicroniques, sont connectées par des électrodes et leur résistance dépend des orientations respectives des aimantations de deux couches ferromagnétiques. La direction d'aimantation de l'une des deux couches (appelée couche de référence) est fixe, tandis que la seconde, agissant comme la couche de stockage, peut basculer, sous l'effet d'un champ magnétique, de la configuration parallèle (résistance faible, état "0") à antiparallèle (résistance forte, état "1") par rapport à la couche de référence (Figure 6). La variation de la résistance de la jonction dépend directement de la nature de la barrière isolante et des couches ferromagnétiques.

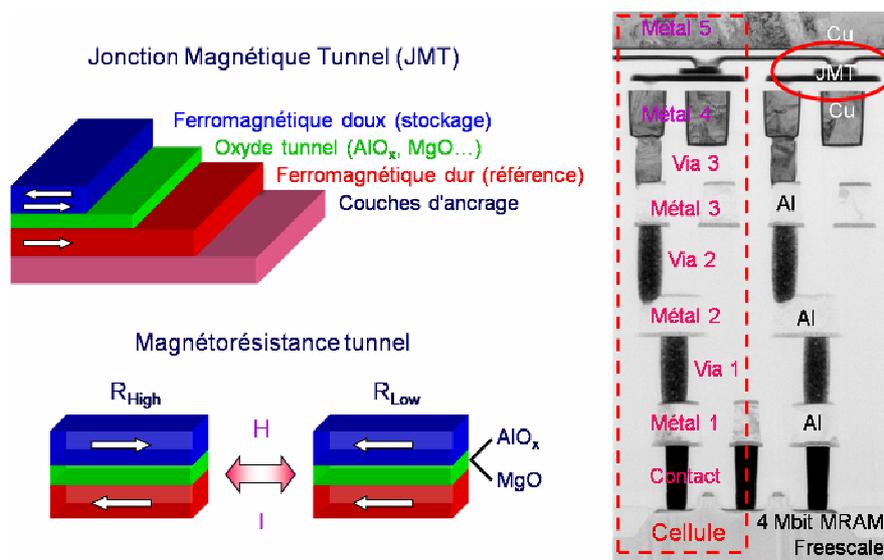


Figure 6 : Schéma d'une jonction magnétique tunnel constituée d'un oxyde tunnel placé entre deux couches ferromagnétiques dont les aimantations sont soit parallèles (résistance faible) soit antiparallèles (résistance forte). A droite, un exemple d'intégration d'une jonction magnétique tunnel dans le produit 4 Mbits développé par Everspin (anciennement Freescale): dans cette architecture, la jonction magnétique est placée entre les niveaux métal 4 et métal 5 en cuivre [Tehrani, 2006].

Afin de pouvoir accéder individuellement à chaque cellule mémoire, une architecture matricielle est nécessaire. Les jonctions tunnel sont disposées en un réseau carré et sont localisées à chaque intersection d'une ligne inférieure de mots ("Word Line") et d'une ligne supérieure de bits ("Bit Line"). Chaque cellule mémoire est constituée d'une jonction magnétique tunnel et d'un transistor MOS (Figure 6). En lecture, le transistor est dans l'état passant et l'injection d'un courant dans la jonction permet de déterminer le niveau de résistance. En revanche, pendant la

phase d'écriture, le transistor est fermé et des courants sont injectés dans les lignes conductrices WL et BL. Ces courants créent localement un champ magnétique permettant de renverser l'aimantation de la couche ferromagnétique de stockage.

Trois problèmes majeurs subsistent dans cette technologie initialement développée par IBM et Freescale/Everspin : (i) la faible variation de résistance entre les états "0" et "1" de la jonction magnétique ; (ii) la grande sensibilité aux perturbations lors des phases d'écriture ("bit fail") ; (iii) l'intensité élevée des courants nécessaires au renversement d'aimantation. Pour lever ces verrous technologiques et comme cela sera détaillé dans le premier chapitre de la partie A de ce manuscrit, différentes solutions sont proposées (Figure 7) :

- La compagnie Freescale, devenue Everspin, a été la première, en juillet 2006, à commercialiser une mémoire MRAM 4 Mbits sur une filière CMOS 180 nm et basée sur une technologie "Toggle MRAM" permettant de limiter la sensibilité aux perturbations lors de l'écriture [Engel, 2005 ; Nahas, 2005 ; Slaughter, 2007]. En comparaison des empilements magnétiques conventionnels, les jonctions des cellules "Toggle MRAM" sont constituées de structures SAF ("Synthetic AntiFerromagnet") associant deux films ferromagnétiques couplés de manière antiparallèle par une couche métallique d'épaisseur nanométrique.
- La société Crocus Technology a développé une nouvelle cellule mémoire appelée TA-MRAM pour "Thermally Assisted MRAM" afin de limiter les courants de programmation. Le principe de fonctionnement des cellules TA-MRAM est basé sur l'injection d'un courant à travers la jonction magnétique tunnel pendant l'écriture [Prejbeanu, 2004 ; Sousa, 2006].
- Une dernière innovation devrait rendre les mémoires MRAM compatibles avec des nœuds technologiques plus agressifs. Ces nouvelles générations de MRAM, appelées STT-MRAM (Spin Torque Transfer MRAM) sont basées sur l'effet transfert de spin. Des compagnies telles que Toshiba, Renesas, IBM, Samsung ou Hynix travaillent activement sur ce nouveau concept et estiment pouvoir ainsi repousser les limites d'intégration jusqu'au nœud 45 nm en mémoire standalone et 65 nm en mémoire embarquée [Nagai Hide, 2006]. Un premier démonstrateur 1 Mbits a déjà été réalisé par Hitachi. L'effet de "transfert de spin" correspond à un moment de couple magnétique qu'exerce un courant polarisé en spin sur l'aimantation d'une couche ferromagnétique [Nagai Hide, 2006 ; Zhao, 2006 ; Zhitao Diao, 2007].

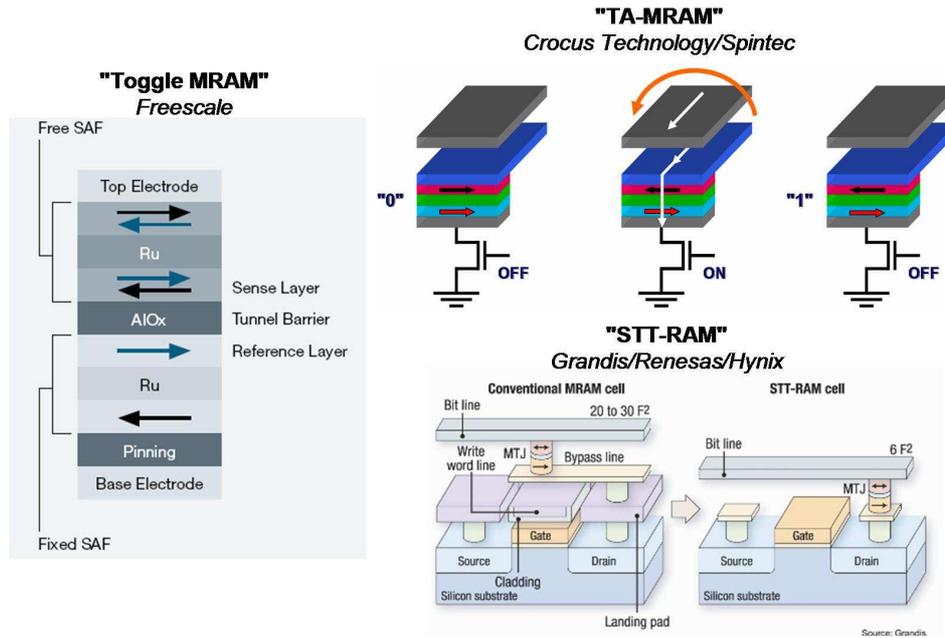


Figure 7 : Avancées technologiques des mémoires MRAM permettant de réduire les courants de programmation, la taille de la cellule mémoire et la sensibilité au "bit fail".

3.2. Mémoires à changement de phase PCM

Le fonctionnement des mémoires PCM repose sur le changement de phase réversible d'un matériau chalcogénure (*i.e.* matériau composé d'éléments chalcogènes tels que le soufre, le sélénium ou le tellure). Cette particularité a été mise en évidence dans les années 1960 par Stanford Ovshinsky, qui reportait l'existence de transitions réversibles entre un état amorphe et un état cristallin dans certains alliages chalcogénures [Ovshinsky, 1968]. Les démonstrateurs développés à cette époque consommaient trop d'énergie et étaient trop lents pour s'imposer. Le second souffle, plus récent, de ces mémoires est une conséquence du succès de l'industrie du stockage optique réinscriptible (CD, DVD et Blue-Ray), qui utilisaient des matériaux chalcogénure présentant une très grande vitesse de cristallisation. Ainsi, la compagnie Philips a envisagé l'intégration de ces mêmes matériaux dans des dispositifs mémoires en microélectronique [Lankhorst, 2005]. Dans les mémoires PCM, l'élément mémoire est constitué d'une électrode traversée par un courant (ou "heater") et permettant de chauffer localement un volume programmable du matériau chalcogénure $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ou GST (Figure 8). La commutation rapide et réversible de ce matériau entre une phase amorphe et une phase cristalline permet d'effectuer les opérations d'écriture ou d'effacement. Pour écrire dans la cellule (opération de programmation ou "set"), le matériau chalcogénure est chauffé entre ses températures de cristallisation T_x et de fusion T_m puis refroidi "lentement" afin d'obtenir la phase cristalline (Figure 8). Pour le rendre amorphe (opération d'effacement ou "reset"), il est chauffé au-dessus

de sa température de fusion T_m puis refroidi "rapidement" afin de figer un état amorphe à température ambiante. Dans cette phase amorphe, le matériau présente une haute résistivité et une faible réflectivité, contrairement à la phase cristalline, conductrice et hautement réfléchissante. Comme pour les mémoires MRAM, la lecture de la cellule se fait en mesurant la résistance de l'élément mémoire, celle-ci pouvant varier de plusieurs ordres de grandeur (contrairement à quelques centaines de pourcents pour la mémoire MRAM).

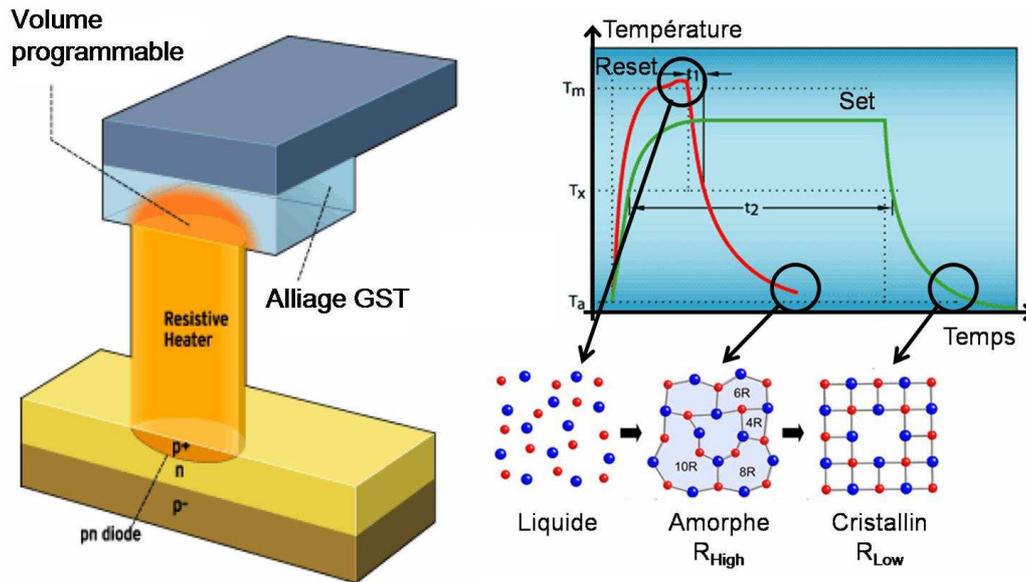


Figure 8 : Configuration d'un élément mémoire PCM dans lequel une électrode "chauffante" placée sous le volume programmable de GST permet de contrôler les rampes en température et assurer le changement réversible entre les états amorphe et cristallin.

L'une des principales difficultés à surmonter dans un dispositif mémoire PCM est le contrôle des rampes en températures, un refroidissement mal maîtrisé conduisant à un état intermédiaire métastable. Par ailleurs, le passage par le point de fusion requiert des températures locales comprises entre 600 et 700°C et il s'avère absolument nécessaire de confiner la chaleur à la seule cellule programmée afin d'éviter que les éléments mémoires adjacents n'atteignent la température de cristallisation et par conséquent changent d'état.

Actuellement, les courants de reset restent encore élevées (de l'ordre de 0,5 mA) mais contrairement aux mémoires MRAM, ils devraient être réduits avec la diminution du volume de GST programmable. Récemment, le consortium IBM/Quimonda/Macronix a proposé une évolution vers des structures PCB (Phase Change Bridge) constituées d'une ligne de largeur W de GeSb placée au dessus de deux électrodes de TiN séparées l'une de l'autre par un oxyde de longueur L (Figure 9) [Raoux, 2008]. La commutation entre les données binaires 0 et 1 est

annoncée 500 fois plus rapide que pour une mémoire Flash. De plus, l'écriture de données est deux fois moins consommatrice d'énergie, avec un effacement qui ne requiert pas plus de 100 μA . La technologie ainsi mise au point serait capable de créer des mémoires compatibles avec une technologie sub-22 nm. L'intégration du matériau GeSb dopé dans ces structures de faibles dimensions a permis de démontrer des avancées de premier plan telles qu'une commutation très rapide avec des pulses de set de l'ordre de 40 ns, un rapport des résistances entre états amorphe et cristallin supérieur à 10^4 , une température de cristallisation élevée permettant d'éviter un changement d'état non contrôlé et des opérations de programmation et d'effacement sur des films de 3 nm d'épaisseur.

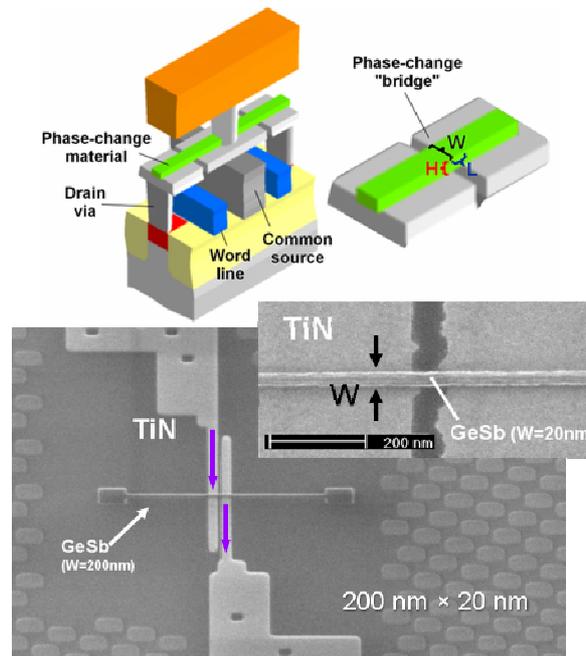


Figure 9 : Structures PCB (Phase Change Bridge) développées par le consortium IBM/Qimonda/Macronix [Raoux, 2008].

Comparativement aux autres technologies, les mémoires PCM présentent une meilleure aptitude à supporter la réduction de taille imposée par les filières CMOS. En effet, même si l'endurance reste encore limitée ($< 10^{10}$ cycles), la cellule mémoire est plus compacte (typiquement 10 F^2 , $5,8 \text{ F}^2$ pour la cellule implémentée dans la technologie PCM 512 Mbits de Samsung [Oh, 2006]) et la réduction de taille semble pouvoir être prolongée au-delà du nœud technologique 22 nm à partir duquel les mémoires Flash NAND et NOR présentent de sérieuses limitations.

3.3. Mémoires résistives ReRAM

Les mémoires à commutation de résistance aussi appelées ReRAM (Resistive Random Access Memories) sont basées sur l'intégration d'oxydes métalliques ou des composés

organiques. Les données binaires 0 ou 1 sont stockées dans une structure Métal/Isolant/Métal (MIM) présentant deux états de résistance distincts. L'empilement est donc semblable à celui d'un condensateur, constitué d'un isolant ou d'un matériau semi-conducteur pris en sandwich entre deux électrodes métalliques. La commutation se traduit par un important changement de résistance contrôlé en tension ou en courant. Ainsi, la résistance de la structure peut basculer de manière réversible d'un état de faible résistance (état ON) à un état de forte résistance (état OFF) en appliquant une tension ou un courant approprié.

Les mémoires ReRAM peuvent être répertoriées selon la nature du matériau bi-stable utilisé et par conséquent selon leurs mécanismes de commutation [ITRS 2007, "ERD"]. Il est possible de distinguer trois grandes familles (Figure 10) :

- Les mémoires OxRRAM ("Oxide Resistive RAM") ayant un comportement de type "Fusible/Anti-fusible". La commutation est basée sur des effets thermiques et présente une caractéristique unipolaire (la commutation ne dépend pas du signe de la tension ou du courant). Cette commutation est initiée par l'application d'une tension induisant des claquages diélectriques partiels. Ce type de comportement a tout d'abord été observé dans l'oxyde de nickel dans les années 1970 [Bruyère, 1970] puis confirmé dans des oxydes de métaux de transition tels que TiO_2 ou Cu_2O .
- Les mémoires "nanoioniques" rassemblant les technologies CBRAM ("Conductive Bridge RAM") et PMC ("Programmable Metallization Cell"). Elles intègrent des structures MIM constituées d'une électrode passive (W, Pt...), d'un matériau conducteur ionique servant d'électrolyte solide (WO_3 , GeSe, AgGeSe...) et d'une électrode active (Ag, Cu...) susceptible de produire, par réaction électrochimique, des ions diffusant au sein de l'électrolyte. Pour ce type de mécanisme, un changement de polarité de la tension appliquée est nécessaire : il s'agit d'une commutation bipolaire.
- Les mémoires macromoléculaires, souvent appelées mémoires polymères ou organiques, sont basées sur l'intégration d'éléments métalliques au sein d'un film mince organique. Ces éléments métalliques peuvent être un film mince métallique, des nanoparticules métalliques, ou des ions métalliques dans un matériau organométallique tel que le CuTCNQ ou AgTCNQ (TCNQ = Tetra-Cyano-Quinodiméthane) [Müller, 2007; Thomas, 2008]. Dans ce type de mémoire, les mécanismes d'interface semblent être prédominants.

Comparativement aux mémoires basées sur le stockage de charges, les mémoires résistives (en particulier OxRRAM) présentent une forte potentialité de par leur aptitude à supporter la réduction de taille et leurs performances : temps de commutation n'excédant pas 10

ns, tensions de programmation inférieures à 2 V et rapports de résistances entre les états isolant et conducteur compris entre 10 et 10^6 . Les premiers démonstrateurs présentent une endurance de 10^{12} cycles en lecture et de l'ordre de 10^6 dans les opérations de set/reset. Toutefois, les mémoires ReRAM ne sont pas au stade de maturité technologique et nécessitent encore des efforts de développement. Les différentes architectures des cellules utilisées sont pour la plupart complexes et nécessitent un grand nombre d'étapes technologiques pouvant générer des défauts et induire des défaillances de la cellule mémoire. C'est pourquoi, il existe un véritable enjeu à développer des solutions technologiques permettant de simplifier l'empilement tout en préservant des performances électriques conformes aux spécifications.

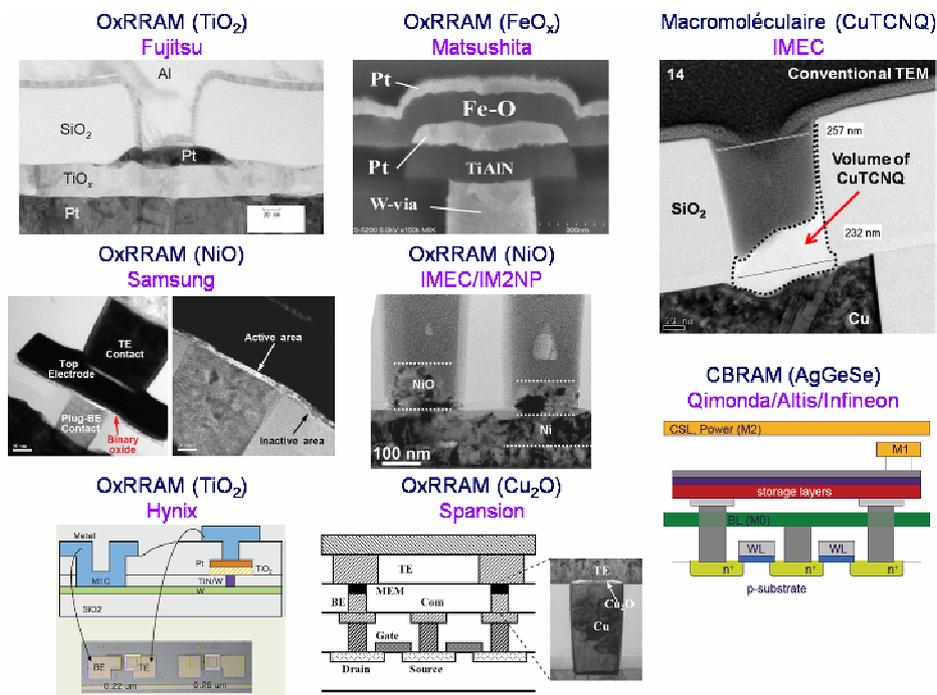


Figure 10 : Exemples de structures élémentaires à commutation de résistance intégrées dans des dispositifs mémoires de type ReRAM.

4. Positionnement du travail de thèse dans ce contexte

La demande croissante de capacité de stockage de données dans les applications modernes conduit à un important effort de développement des nouvelles technologies de mémoires non volatiles. La technologie Flash reste la référence incontestée, quelle que soit son architecture (NAND ou NOR). Cependant, les problèmes de réduction de taille de cette technologie (limite de l'architecture NAND atteinte vers le nœud technologique 45 nm) incitent au développement de concepts mémoires innovants et à l'intégration de nouveaux matériaux

(Figure 11). Ainsi, ces développements conduisent à une grande diversité de technologies mémoires telles que les mémoires FeRAM, MRAM, PCM ou encore ReRAM. Dans leur configuration standard, les cellules MRAM et FeRAM ont une grande taille et ne supporteront pas de réduction de leurs dimensions au-delà du nœud 90 nm. Cependant, certaines innovations, telles que les technologies Toggle MRAM ou TA-MRAM par exemple, autorisent une extension vers des nœuds plus agressifs. Ces nouvelles architectures nécessitent cependant un grand nombre d'étapes technologiques qui peuvent générer des défauts et entraîner un dysfonctionnement de la mémoire. Ainsi dans la partie A de cette thèse, nous nous intéresserons à la fiabilité des mémoires magnétiques TA-MRAM dont l'écriture est assistée thermiquement. Nous différencierons les problèmes liés à la fabrication des cellules pouvant entraîner des défaillances précoces de ceux liés aux conditions d'utilisation de la mémoire (solllicitations électriques statiques ou dynamiques).

D'après la Figure 11, pour des nœuds technologiques sub-32 nm, les technologies les plus prometteuses semblent être les PCM et les mémoires à commutation de résistance ReRAM. Alors que des prototypes PCM sont déjà disponibles pour évaluation (*e.g.* "Alverstone" de la compagnie Numonyx), les concepts ReRAM sont encore en développement et les modes de fonctionnement doivent être clarifiés. Dans ce contexte, la partie B de ce manuscrit sera axée sur le développement et la compréhension des mécanismes physiques de programmation des mémoires de type OxRRAM intégrant un oxyde binaire NiO dans l'élément de mémorisation. Un accent particulier sera porté sur le développement d'une solution technologique simple dans son mode de fabrication et permettant d'aboutir à un empilement présentant des performances électriques conformes aux spécifications.

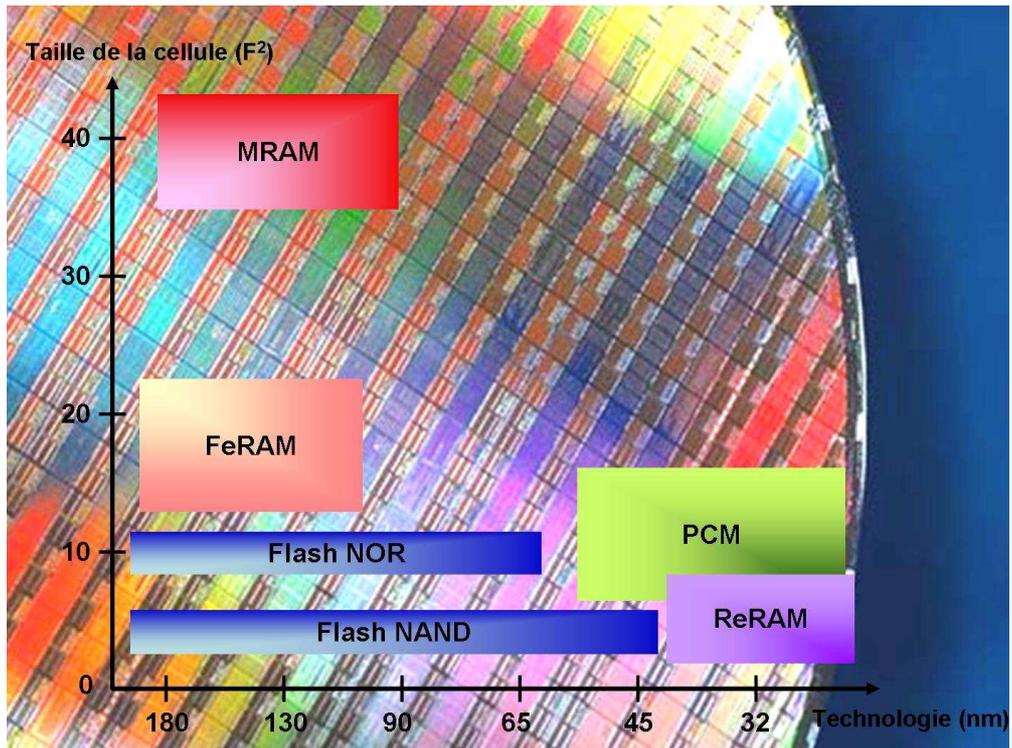


Figure 11 : Positionnement de chacune des technologies en fonction de la dimension de leur cellule mémoire exprimée en F^2 et leur aptitude à supporter la réduction de taille imposée par les filières technologiques CMOS [Van Houdt, 2006].

Partie A

**Evaluation de la fiabilité des mémoires
magnétiques MRAM**

Chapitre 1 : Evolutions de la technologie
MRAM

Le développement d'un nouveau panel d'applications grand public pour le stockage de l'information a entraîné l'apparition de nouveaux enjeux dans le milieu déjà très compétitif des mémoires, depuis les mémoires « de masse » (Flash, disque dur) jusqu'aux mémoires embarquées dans les nouveaux circuits électroniques. Ces technologies, qui ont largement changé notre façon de vivre et de communiquer, reposent sur la physique des semiconducteurs et l'exploitation de la charge de l'électron pour générer des signaux qui codent l'information. Or, depuis 20 ans, l'électronique s'est enrichie d'une nouvelle branche : l'électronique de spin ou spintronique. Depuis la découverte par Fert et Grünberg de la magnétorésistance géante, les développements en électronique de spin ont permis l'émergence de dispositifs microélectroniques avancés [Fert, 1988 ; Grünberg, 1989]. Parmi eux, une nouvelle mémoire, appelée MRAM pour Magnetoresistive Random Access Memory a été développée comme solution de remplacement des mémoires conventionnelles. Cette mémoire, reposant sur l'intégration d'une jonction magnétique tunnel, est compatible avec les procédés CMOS standards. La mémoire MRAM est une bonne candidate pour les applications dans lesquelles la non volatilité des Flash doit être associée à la rapidité des SRAM et l'endurance illimitée des DRAM (*e.g.* mémoire cache des ordinateurs). Ainsi, une même technologie permettrait un stockage non volatile de l'information tout en préservant un accès ultra-rapide et une immunité aux radiations pour les applications spatiales ou militaires. Cependant, la réduction de taille de la cellule mémoire imposée par les filières CMOS peut entraîner des erreurs d'adressage. Dans ce contexte, de nouvelles architectures de cellules mémoires ont été développées : la société Crocus Technology a développé une cellule TA-MRAM dans laquelle l'écriture est facilitée par un échauffement local de l'élément mémoire et la compagnie Everpsin (issue de Freescale) a déjà commercialisé un produit 4 Mbits sur une filière CMOS 180 nm et basé sur la technologie Toggle MRAM dans laquelle l'écriture nécessite une séquence temporelle d'impulsions de courant de programmation. Toutefois, comme nous allons le voir dans ce chapitre, le développement de ces technologies s'est appuyé sur la compréhension du magnétisme à l'échelle nanométrique et a nécessité, par voie de conséquence, une évolution de la jonction magnétique tunnel.

1.1. Technologie MRAM

1.1.1. Performances de la technologie MRAM

D'après les données disponibles dans l'ITRS 2007 (International Technology Roadmap for Semiconductors, 2007) [ITRS, 2007], il est possible de comparer les mémoires MRAM, SRAM, DRAM et Flash selon six principales caractéristiques d'une mémoire telles que l'endurance, la non volatilité ou encore la consommation. Comme l'illustre la Figure A-1-1, ces

données permettent de faire un bilan des performances de chaque type de mémoire. Chaque caractéristique est évaluée entre 0 et 5, l'ensemble de ces notations permettant d'appréhender le potentiel global d'une technologie mémoire considérée et de comparer quantitativement ses performances par rapport aux autres solutions existantes. Ainsi, le potentiel total est égal à 26 et à 22 pour les mémoires MRAM et Flash respectivement. Il reste inférieur à 20 pour les mémoires DRAM et SRAM. Les mémoires magnétiques possèdent globalement le meilleur potentiel parmi les mémoires citées précédemment. On constate en particulier que ces mémoires sont aussi rapides que les SRAM et aussi durantes que les DRAM, tout en étant non volatiles.

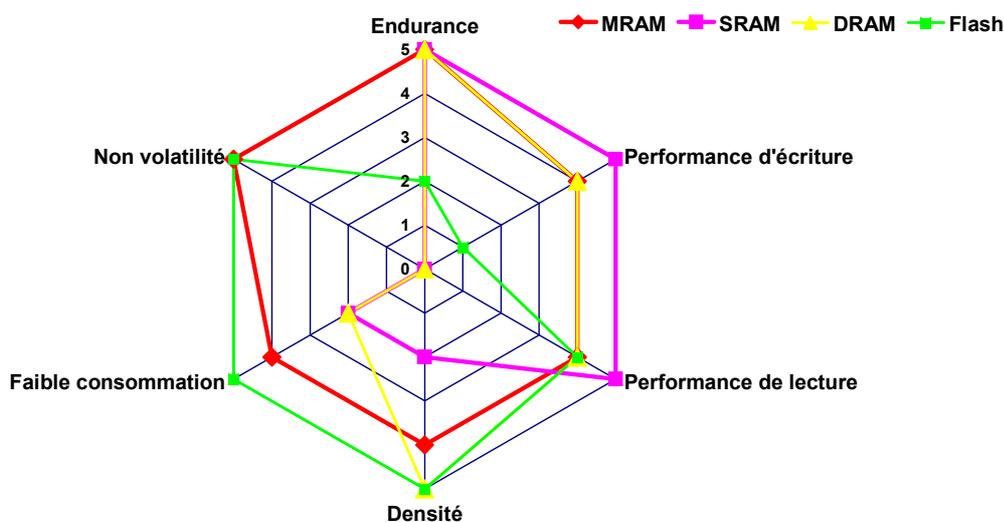


Figure A-1-1 : Evaluation du potentiel de différentes technologies mémoires (SRAM, DRAM, Flash et MRAM).

1.1.2. Architecture d'une cellule MRAM

De nombreuses recherches ont été menées pour trouver des dispositifs qui pourraient concurrencer les mémoires mécaniques telles que les disques durs. L'ancêtre de la mémoire magnétique MRAM a été inventée par J.W. Forrester et A. Wang et brevetée en 1949, puis rachetée par IBM en 1956 [Forrester, 1956]. Il s'agit de la Magnetic Core Memory présentée sur la Figure A-1-2. L'architecture de cette mémoire était matricielle ("cross point"). L'information était stockée selon l'orientation du flux dans les bobines en ferrite. Cependant, cette mémoire, bien que volumineuse, présentait l'avantage d'être non volatile et relativement insensible aux rayonnements extérieurs tout comme son successeur, la mémoire MRAM. En cette année du 40^{ème} anniversaire du vol Apollo 11 vers la lune, on peut mentionner que ce type de mémoire équipait le système de guidage et navigation des fusées.

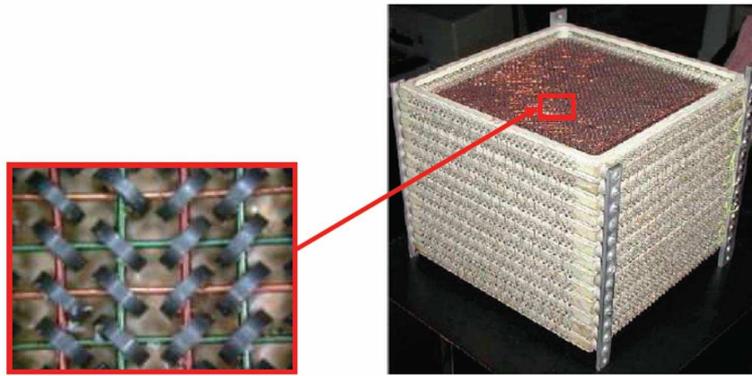


Figure A-1-2 : "Magnetic Core Memory" développé par IBM en 1956. L'empilement de $8 \times 8 \times 8$ (pouces)³ correspond à 52 kbit. La direction de flux dans les ferrites détermine l'état "0" ou "1" [Forrester, 1956].

La Figure A-1-3 présente la puce MRAM 4 Mbits développée par Everspin (ex-Freescale) commercialisée depuis juillet 2006, avec une vue agrandie sur une cellule mémoire [Engel, 2005 ; Slaughter, 2007]. La comparaison avec la première génération traduit sans conteste le formidable effort de recherche mené sur cette technologie mémoire.

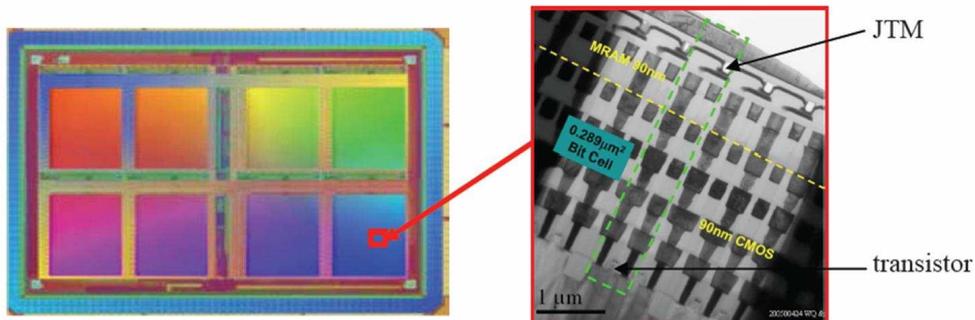


Figure A-1-3 : Mémoires MRAM 4 Mbits commercialisée par Everspin depuis juillet 2006 avec une vue agrandie d'une cellule mémoire.

L'idée de départ de cette technologie mémoire est basée sur une architecture matricielle ou "cross point" du même type que celle de la Magnetic Core Memory. Les ferrites sont remplacées par des jonctions magnétiques tunnel. En effet, dans la technologie MRAM, le stockage de l'information n'est pas assuré par des charges électriques comme dans les mémoires à base de matériaux semiconducteurs (*e.g.* mémoires EEPROM ou Flash) mais par un changement de résistance d'une nanostructure magnétique. Les mémoires MRAM reposent sur l'intégration de jonctions magnétiques tunnel (JMT) constituées d'une fine barrière isolante séparant deux couches ferromagnétiques (Figure A-1-4a). Ces jonctions, lithographiées et gravées sous la forme de piliers de dimension submicronique, sont connectées par des électrodes conductrices

permettant l'injection d'un courant. La résistance de la jonction dépend des orientations respectives des aimantations des deux couches ferromagnétiques. La direction d'aimantation de l'une des deux couches (appelée couche de référence) est fixée, tandis que la seconde, agissant comme la couche de stockage, peut basculer, sous l'effet d'un champ magnétique, de la configuration parallèle (résistance faible, état "0") à antiparallèle (résistance haute, état "1") par rapport à la couche de référence (Figure A-1-4b). La variation de la résistance de la jonction dépend de la nature de la barrière isolante et des couches ferromagnétiques. Afin de pouvoir accéder individuellement à chaque cellule mémoire, une architecture matricielle est nécessaire. Ainsi, les jonctions tunnel sont disposées en un réseau carré et se situent à l'intersection d'une ligne inférieure de mots et une ligne supérieure de bits (Figure A-1-4c). Comme nous allons le voir, ces lignes servent à la fois à lire et à écrire un bit.

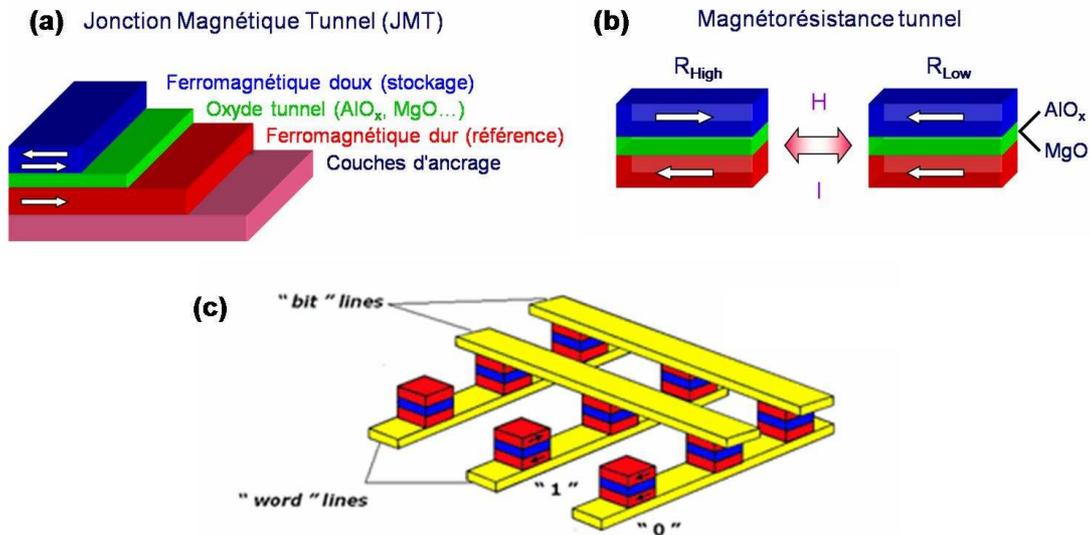


Figure A-1-4 : (a) Schéma d'une jonction magnétique tunnel constituée d'un oxyde tunnel placé entre deux couches ferromagnétiques dont les aimantations sont soit parallèles (résistance faible) soit antiparallèles (résistance haute) (b). (c) Afin de pouvoir accéder individuellement à chaque cellule mémoire, les jonctions sont disposées en un réseau carré et se situent à l'intersection d'une ligne inférieure de mots et une ligne supérieure de bits.

1.1.3. Ecriture d'une cellule MRAM conventionnelle

Le principe d'écriture est basé sur le modèle de Stoner et Wohlfarth [Stoner, 1948]. La couche de stockage (ou couche libre) est considérée comme un film magnétique mono-domaine d'aimantation uniforme et d'anisotropie uniaxiale. On définit un angle θ entre l'aimantation de la couche de stockage et l'axe de facile aimantation, et V le volume de la couche de stockage. On considère d'autre part que l'aimantation reste dans le plan de la couche. L'énergie totale de la couche libre vérifiant ces hypothèses s'écrit : $E_{tot} = -\mu_0 V(M.H_{ext}) + VK \sin^2(\theta)$. Le premier

terme de l'énergie totale correspond à l'effet Zeeman caractérisé par une énergie d'interaction entre le champ magnétique appliqué dans le plan de la couche H_{ext} et la distribution d'aimantation de la couche magnétique (ici uniforme donc représentée par une aimantation totale M). Le second terme correspond à l'énergie d'anisotropie, qui est l'énergie d'interaction entre le moment magnétique et la symétrie cristalline du matériau. Les conditions d'équilibre stable de la couche libre s'écrivent : $\frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \theta} = 0$ et $\frac{\partial^2 E_{\text{tot}}}{\partial \theta^2} \geq 0$. La limite de stabilité est donc : $\frac{\partial^2 E_{\text{tot}}}{\partial \theta^2} = 0$.

En décomposant le champ appliqué suivant les axes de facile ($H_{//}$) et de difficile (H_{\perp}) aimantations, il est possible d'exprimer les limites de stabilité telles que :

$$\frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \theta} = \mu_0 V \cdot (H_{//} M_s \sin(\theta) - H_{\perp} M_s \cos(\theta)) + 2KV \sin(\theta) \cos(\theta) = 0$$

$$\frac{\partial^2 E_{\text{tot}}}{\partial \theta^2} = \mu_0 V \cdot (H_{//} M_s \cos(\theta) - H_{\perp} M_s \sin(\theta)) + 2KV(\cos^2(\theta) - \sin^2(\theta)) = 0$$

On trouve par conséquent les relations suivantes pour le champ appliqué :

$$\begin{cases} \sin(\theta) * (1) + \cos(\theta) * (2) \Rightarrow \mu_0 H_{//} M_s = -2K \cos^3(\theta) \\ \cos(\theta) * (1) - \sin(\theta) * (2) \Rightarrow \mu_0 H_{\perp} M_s = 2K \sin^3(\theta) \end{cases}$$

Si on définit le champ réduit $h = \mu_0 H M_s / 2K$, on retrouve les limites de stabilité définissant l'astroïde de Stoner-Wohlfarth (Figure A-1-5) :

$$h_{//} = -\cos^3(\theta)$$

$$h_{\perp} = \sin^3(\theta) \rightarrow h = \sqrt{h_{//}^2 + h_{\perp}^2}$$

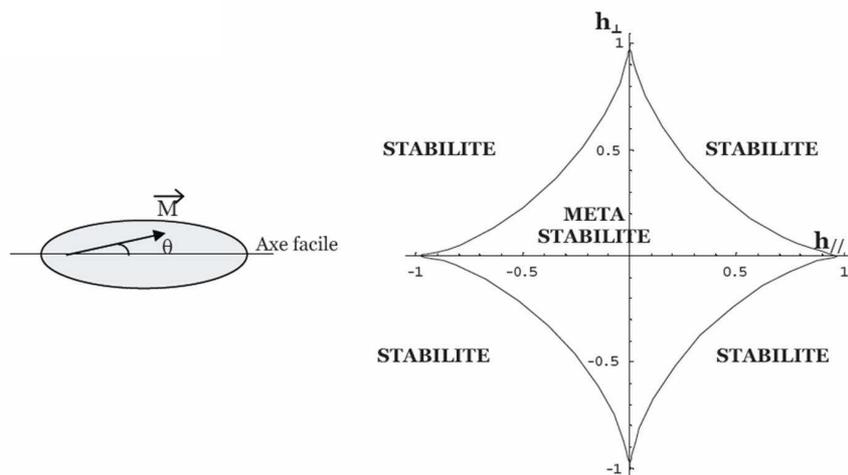


Figure A-1-5 : Astroïde de Stoner-Wohlfarth : zones de retournement d'une couche mono-domaine d'anisotropie uniaxiale sous l'influence d'un champ magnétique appliqué dans le plan.

A l'intérieur de l'astroïde, le champ appliqué n'est pas suffisant pour retourner l'aimantation. En revanche, à l'extérieur de l'astroïde, l'énergie Zeeman est suffisante pour surmonter la barrière due à l'anisotropie et l'aimantation s'aligne suivant la direction du champ magnétique appliqué et relaxe dans une direction ou dans l'autre de l'axe facile suivant le signe de h_{\parallel} appliqué. Il est donc possible d'écrire un 0 ou un 1 en appliquant un champ magnétique externe. Dans l'architecture "cross point", on applique le champ magnétique en faisant circuler des courants dans les lignes de mot et de bit. Chaque champ magnétique pris indépendamment ne permet pas d'assurer le renversement d'aimantation, seule la résultante des deux champs le permet. Ainsi, seule la jonction à l'intersection de la ligne de mot et de la ligne de bit est, en principe, soumise à un champ magnétique suffisant pour assurer le renversement d'aimantation (Figure A-1-6).



Figure A-1-6 : Principe de fonctionnement de cellules MRAM conventionnelle.

1.1.4. Lecture d'une cellule MRAM conventionnelle

La lecture consiste à injecter un courant depuis la ligne de mot vers la ligne de bit à travers la jonction magnétique et à mesurer son niveau de résistance (Figure A-1-6). Ce courant

est en principe proportionnel à la résistance de la jonction tunnel magnétique située à l'intersection des deux lignes. Cependant, en appliquant une tension entre deux lignes, on superpose un ensemble de chemins possibles pour le courant, traversant une ou plusieurs jonctions. L'existence de ces chemins parasites de courants a compromis l'utilisation de cette architecture. Afin de s'affranchir de ces chemins parasites, un transistor de sélection a été ajouté à chaque cellule afin de pouvoir les adresser individuellement lors de la lecture [Durlam, 2005]. Ce transistor est passant en lecture et fermé lors de l'écriture. La Figure A-1-7 illustre le principe d'une cellule MRAM constituée d'une jonction magnétique tunnel en série avec un transistor MOS en technologie 90 nm. L'ajout de ces transistors complique sensiblement l'architecture de la mémoire et ne permet pas d'envisager l'empilement sur plusieurs niveaux de jonctions magnétiques tunnel qui permettrait d'atteindre une plus forte densité.

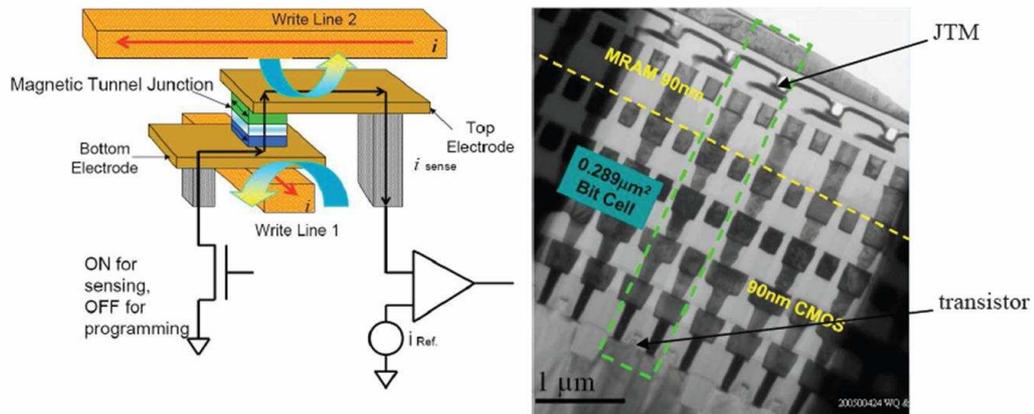


Figure A-1-7 : Vue schématique et coupe transverse observée par MET d'une cellule MRAM constituée d'une jonction tunnel magnétique en série avec un transistor [Durlam, 2005].

La lecture fiable de l'information de la cellule nécessite par ailleurs une bonne discrimination des états de résistance afin que le comparateur de courant ("sense amplifier") puisse détecter sans ambiguïté les deux niveaux sur l'ensemble des cellules de la mémoire. La Figure A-1-8 représente les dispersions de résistance mesurées sur plusieurs millions de jonctions magnétiques tunnel [Durlam, 2005]. Les distributions sont gaussiennes avec un faible écart quadratique et sont suffisamment bien séparées pour qu'il soit possible de distinguer les deux états de résistance lors de la lecture. Cependant, nous allons voir que ce type d'adressage est limité et qu'il est nécessaire de proposer d'autres solutions d'adressage.

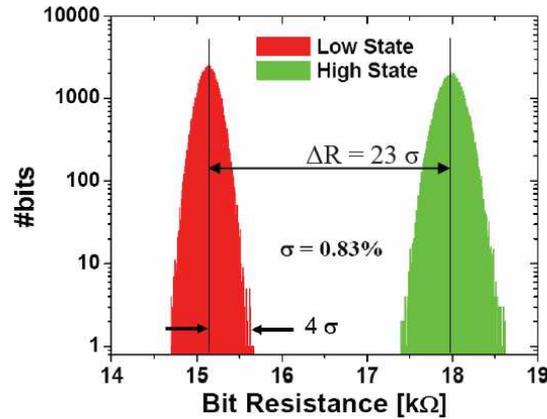


Figure A-1-8: Distribution des résistances des états de faible (en rouge) et de forte résistances (en vert) pour 4 millions de jonctions magnétiques tunnel [Durlam, 2005].

1.1.5. Limitations de la technologie MRAM conventionnelle

L'architecture conventionnelle présente un certain nombre de limitations. Tout d'abord, l'écriture étant assurée par un champ magnétique externe, elle dépend de fait de la valeur du champ de retournement individuel de chaque point mémoire. La fonction de distribution des champs de retournement pour l'ensemble des points mémoires est large. Cependant, il est nécessaire que le champ magnétique sur le point mémoire sélectionné soit supérieur au champ de retournement le plus élevé de la distribution. L'application d'un champ magnétique élevé peut engendrer un renversement accidentel de points mémoires situés sur la même ligne et/ou sur la même colonne que le point mémoire sélectionné. Ainsi, cette architecture peut facilement conduire à des erreurs d'adressage durant l'écriture ("bit fail"). D'autre part, la valeur moyenne du champ de renversement augmentant lorsque la taille des points mémoires diminue, l'injection d'un courant d'écriture plus important est attendue pour les futures générations. En conséquence, la puissance électrique requise pour le fonctionnement de ces mémoires est d'autant plus grande que l'intégration est poussée. Pour ces raisons, d'autres solutions d'adressage sont proposées et nécessitent une évolution de la structure même de la jonction magnétique tunnel.

1.2. Evolution de la structure des jonctions magnétiques tunnel

Les mémoires MRAM conventionnelles sont basées sur l'intégration de jonctions magnétiques tunnel constituées de trois couches : une fine barrière isolante séparant deux couches ferromagnétiques (*cf.* §1.1.2). Cette structure tri-couche a beaucoup évolué pour se transformer en un empilement complexe d'une dizaine de couches d'épaisseurs nanométriques dans lequel la barrière tunnel a également été modifiée.

1.2.1. Evolution de l'oxyde tunnel

La barrière tunnel est l'élément clé d'une jonction magnétique tunnel. En effet, l'épaisseur de l'oxyde tunnel joue un rôle essentiel dans l'apparition de la magnéto-résistance. Les recherches dans le domaine se sont portées principalement sur le développement et la fabrication d'oxydes isolants de très bonne qualité, à savoir fins (de quelques Å à quelques nm d'épaisseur), plans, homogènes et de stœchiométrie en oxygène parfaitement maîtrisée.

Les premiers résultats expérimentaux de magnéto-résistance tunnel à température ambiante ont été obtenus avec des barrières tunnel d'alumine Al_2O_3 amorphe, facile à déposer en couche très mince et uniforme [Moodera, 1995 ; Miyasaki, 1995]. Une barrière d' Al_2O_3 induit une polarisation en spin du courant tunnel dite normale, c'est-à-dire positive quel que soit le métal de transition utilisé en tant qu'électrode : on obtient en pratique une résistance de la jonction tunnel plus importante dans le cas où les aimantations sont antiparallèles comparativement au cas où elles sont parallèles. Des jonctions tunnel à base d'alumine sont déjà disponibles sur le marché (têtes de lecture de disque dur de Seagate [Mao, 2006] ; mémoire magnétique MRAM, Everspin).

Les propriétés des jonctions magnétiques tunnel sont très fortement liées à la qualité de l'oxyde et de ses interfaces. De nombreuses études expérimentales et théoriques ont été menées pour optimiser le transport polarisé en spin dans les jonctions magnétiques tunnel [De Teresa, 1999 ; LeClair, 2002 ; Mitani, 2003]. Des calculs de polarisation de spin ont permis d'identifier les meilleures barrières potentielles [MacLaren, 1999 ; Freyss, 2002]. L'oxyde de magnésium MgO avec 1 000% de polarisation prédite semble être le candidat idéal. Cependant, pour que l'effet soit important, il est nécessaire que la croissance la barrière MgO soit épitaxiale sur la couche ferromagnétique sous-jacente. La difficulté technologique à faire croître cette couche sans dislocation et sans défaut a rendu les premiers résultats décevants. Ces résultats se sont progressivement améliorés avec l'optimisation des procédés de fabrication et la valeur théorique de 1 010% à température presque nulle a été atteinte expérimentalement [Lee, 2007a]. Ainsi, avec une MRT de plusieurs centaines de pourcents à température ambiante, les systèmes épitaxiés à base de MgO sont en passe de remplacer les systèmes classiques à base d'alumine amorphe. L'uniformité sur le wafer doit encore être optimisée afin que l'oxyde de magnésium remplace définitivement l'alumine [Dave, 2006].

1.2.2. Evolution de l'empilement magnétique

La structure simple des jonctions magnétiques tunnel, constituée de deux couches ferromagnétiques de champs coercitifs différents séparées par un oxyde tunnel, a peu à peu

évolué de manière à satisfaire les contraintes applicatives. Cette évolution progressive est résumée sur la Figure A-1-9. Initialement, la couche de référence était considérée comme étant fixe car son champ coercitif était plus élevé que celui de la couche de stockage. Afin de stabiliser davantage la couche de référence, une couche antiferromagnétique a été introduite (Figure A-1-9b). Par un effet dit de couplage par champ d'échange ("exchange bias coupling"), cette couche agit comme si un champ magnétique était appliqué sur la couche de référence. Ainsi, ce champ vient s'ajouter au champ coercitif et augmente le champ nécessaire au renversement de la couche de référence [Meiklejohn, 1956 ; Nogues, 1999 ; Berkowitz, 1999]. L'introduction de la couche antiferromagnétique se traduit par un déplacement latéral du cycle d'hystérésis $M(H)$.

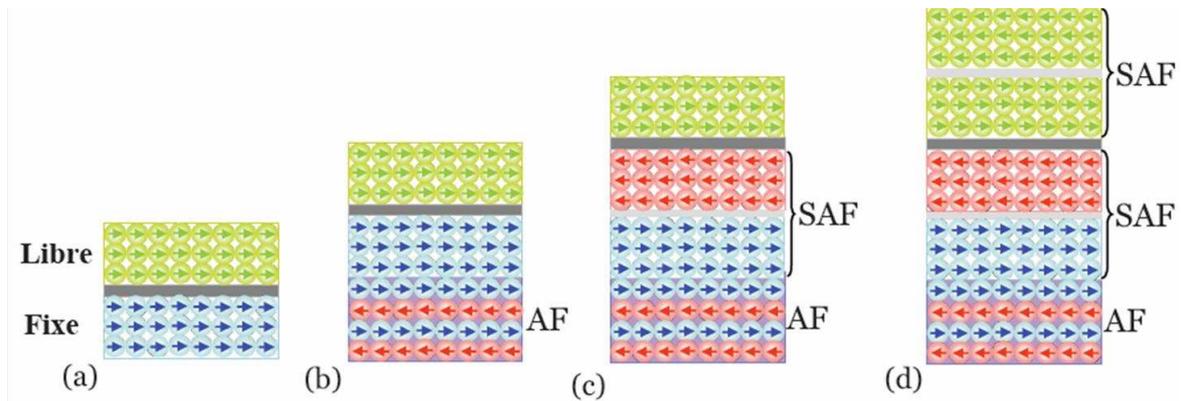


Figure A-1-9 : Evolution de l'empilement de la jonction magnétique tunnel. (a) Empilement simple Ferromagnétique doux/Isolant/Ferromagnétique dur. (b) Couche de référence stabilisée par un couplage d'échange avec une couche antiferromagnétique. (c) Couche de référence remplacée par un empilement antiferromagnétique synthétique (SAF, Synthetic AntiFerromagnet). (d) Couche de stockage remplacée elle aussi par un empilement SAF afin de diminuer l'influence des champs magnétiques parasites.

Avec la diminution de l'épaisseur des couches, les champs de fuite deviennent importants et influencent le retournement de la couche de stockage. Ainsi, la couche de référence a été remplacée par une structure antiferromagnétique synthétique (SAF, Synthetic AntiFerromagnet) (Figure A-1-9c). Cette structure est composée de deux couches ferromagnétiques couplées de manière antiparallèle par échange interfacial via une couche métallique non magnétique (*e.g.* Ru). Ce couplage peut être parallèle ou antiparallèle selon l'épaisseur de la couche intermédiaire. En choisissant les matériaux et les épaisseurs, il est possible de créer une structure "antiferromagnétique" (il s'agit là d'un abus de langage) d'aimantation globalement nulle. L'utilisation de cette structure permet d'éliminer les problèmes de champ de fuite et de stabiliser l'aimantation de la couche de référence.

Afin de réduire l'influence des couplages dipolaires entre cellules et les champs magnétiques parasites, la couche de stockage a également été remplacée par une structure antiferromagnétique synthétique SAF (Figure A-1-9d). Comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant, les jonctions des cellules "Toggle MRAM" utilisent ces structures SAF.

1.3. Evolution de la technologie MRAM

Afin de limiter la sensibilité aux perturbations lors de l'écriture et réduire l'intensité des courants nécessaires au renversement d'aimantation, de nouvelles formes d'adressage ont été proposées. En comparaison des empilements magnétiques conventionnels, l'architecture de ces nouvelles structures s'est complexifiée puisqu'elles intègrent des jonctions constituées d'une dizaine de couches minces d'épaisseur nanométrique.

1.3.1. Cellule Toggle MRAM

1.3.1.1. Architecture

Une cellule "Toggle" est constituée d'un empilement de 10 couches ultra-minces (Figure A-1-10). Comparativement aux empilements magnétiques conventionnels, les couches de référence et de stockage sont remplacées par des structures antiferromagnétiques synthétiques SAF. La barrière tunnel, en oxyde d'aluminium ou de magnésium, sépare deux structures SAF dont l'une présente une aimantation fixe et l'autre libre. Sous l'effet d'un champ magnétique, les aimantations de la nanostructure SAF libre sont réorientées de telle manière qu'elles se retrouvent perpendiculaires à la direction du champ appliqué. Ce mécanisme répond à la commutation dite de Savtchenko [Savtchenko, 2003]. Cette architecture permet d'améliorer la stabilité du système. L'empilement obtenu présente une aimantation totale nulle. Par conséquent, il n'y a aucun couplage dipolaire entre cellules ni entre les couches et les champs parasites sont très faibles.

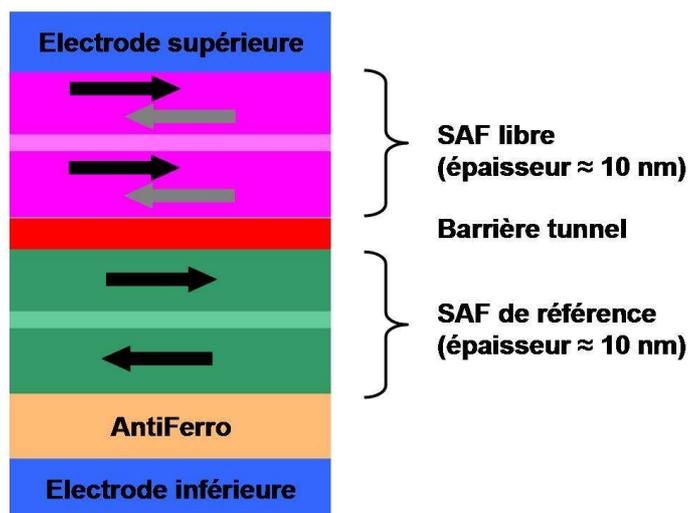


Figure A-1-10 : Empilement d'une cellule Toggle [Engel, 2004].

1.3.1.2. Ecriture

Dans la phase d'écriture, alors que l'architecture MRAM conventionnelle requiert l'injection simultanée de courants dans les lignes métalliques de programmation, la configuration "Toggle" nécessite une séquence temporelle précise d'impulsions de courant dans ces lignes. Cette séquence repose sur le principe de champ de "spin flop" schématisé sur la Figure A-1-11. La séquence de retournement consiste en l'enchaînement de 3 transitions spin flop ($t_0 \rightarrow t_1 \rightarrow t_2 \rightarrow t_3$) suivi d'une relaxation des aimantations du système ($t_3 \rightarrow t_4$).

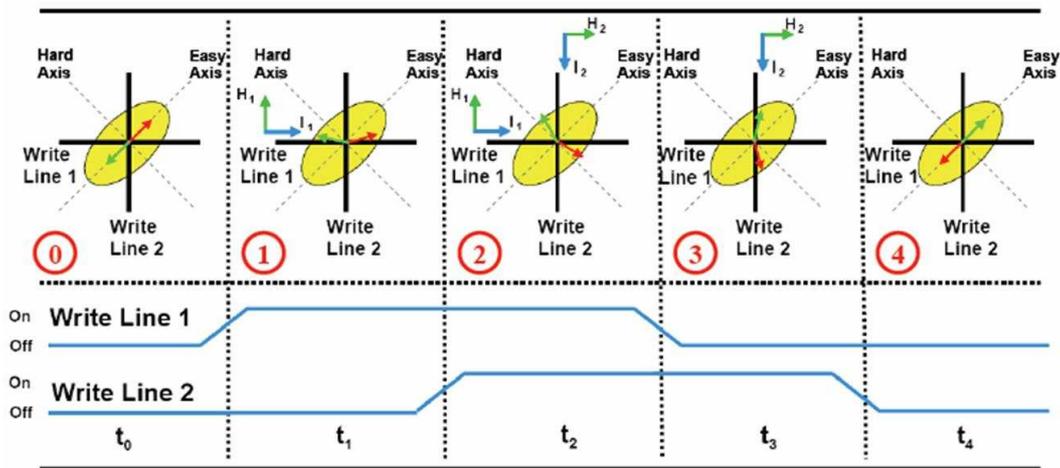


Figure A-1-11 : Séquence de pulses de courant permettant le retournement uniforme d'une structure SAF. Ce mécanisme répond à la commutation dite de Savtchenko.

Le schéma d'adressage de la jonction magnétique tunnel n'est plus décrit par l'astroïde de Stoner-Wohlfarth comme dans le cas des mémoires MRAM conventionnelles (cf. §1.1.3). En effet, les Figures A-1-12a et A-1-12b permettent de comparer les fenêtres d'adressage du type Stoner-Wohlfarth et Savtchenko respectivement. La Figure A-1-12a présente une fenêtre d'adressage du type Stoner-Wohlfarth mesurée pour une matrice de 256 000 jonctions magnétiques tunnel, la zone pointée par la flèche rouge correspondant à la zone d'adressage entraînant le moins d'erreur. Pour une commutation de type Savtchenko, la zone de retournement est mieux définie. L'avantage principal de cette structure est son insensibilité aux erreurs de semi-adressage qui est l'une des principales causes d'erreur. En effet, ce mode de programmation limite les perturbations sur les cellules voisines, la réorientation des aimantations des couches libres ne pouvant être assurée par un seul champ magnétique.

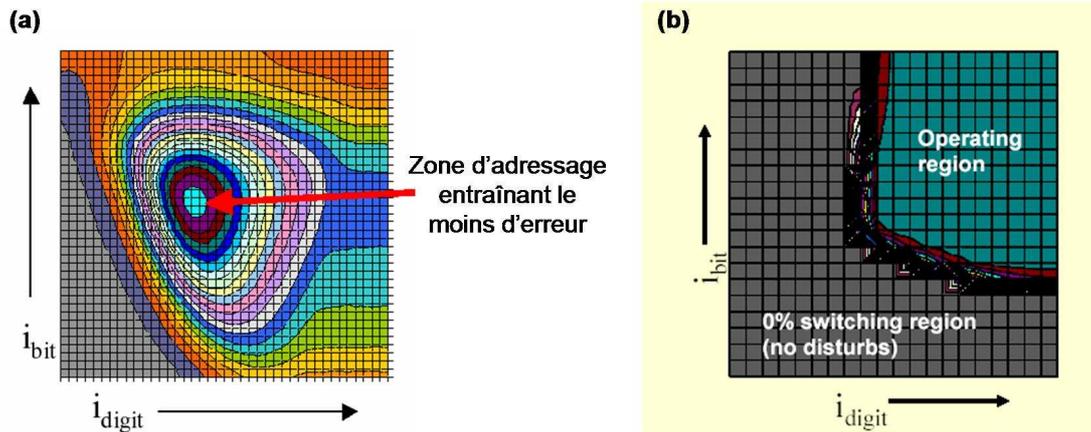


Figure A-1-12 : Comparaison entre une fenêtre d'adressage du type Stoner-Wohlfarth (a) et du type Savtchenko (b).

1.3.2. Cellule TA-MRAM

Afin de limiter les courants de programmation, la société Crocus Technology, en collaboration avec le laboratoire CEA/CNRS Spintec, a développé la cellule TA-MRAM (Thermally Assisted MRAM) dans laquelle le basculement d'aimantation est assisté thermiquement par l'injection d'un courant dans la jonction pendant l'écriture [Prejbeanu, 2004 ; Sousa, 2006].

1.3.2.1. Architecture

Ces jonctions magnétiques tunnel forment une nanostructure magnétique complexe constituée d'une dizaine de couches d'épaisseurs variables (Figure A-1-13). La couche ferromagnétique de NiFe_{19} est couplée à une couche antiferromagnétique d' IrMn de faible température de blocage. La couche de référence est constituée d'une structure SAF ($\text{CoFe}/\text{Ru}/\text{CoFe}$) couplée à une couche antiferromagnétique de PtMn_{64} de grande température de blocage. L'étape la plus délicate lors de la fabrication de cet empilement est l'obtention de la barrière tunnel (en Al_2O_3 ou MgO) dont l'épaisseur doit être bien maîtrisée. Les électrodes de l'empilement sont en tantale. Cet empilement est à la base du premier démonstrateur mis au point par la société Crocus Technology.

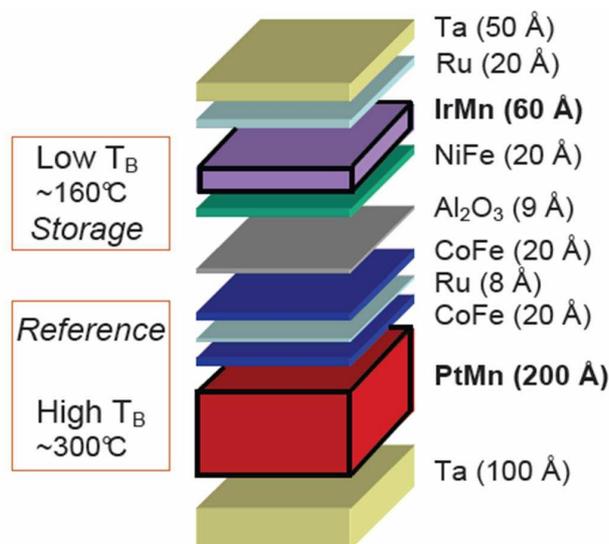


Figure A-1-13 : Empilement type pour une écriture assistée thermiquement [Dieny, 2006].

Les difficultés technologiques pour réaliser de tels empilements sont nombreuses :

- Tout d'abord, les couches déposées ont une épaisseur nanométrique et les interfaces ont donc une importance critique. Les propriétés magnétiques trouvent, pour la plupart, leur origine aux interfaces et il est par conséquent impératif de maîtriser leur rugosité sur toute la surface du wafer.
- D'autre part, la résistance tunnel dépend exponentiellement de l'épaisseur de la barrière. Celle-ci doit donc être parfaitement homogène sur l'ensemble du wafer afin d'éviter les problèmes de lecture.
- De plus, les flancs des jonctions doivent être parfaitement gravés afin d'éviter tout court-circuit ou couplage magnétique parasite.

Comme nous le verrons dans le second chapitre de cette partie A, il est nécessaire d'effectuer des observations par Microscopie Electronique en Transmission (MET) couplées à des analyses chimiques locales par EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) afin d'évaluer l'uniformité en épaisseur, la rugosité aux interfaces et la microstructure locale de la barrière tunnel. De plus, ces analyses permettent d'étudier l'impact des étapes d'intégration (*e.g.* procédés de gravure, recuits...) ou des sollicitations électriques appliquées sur la microstructure de l'empilement magnétique.

1.3.2.2. Mode d'écriture assisté thermiquement

Le principe de fonctionnement des cellules TA-MRAM est basé sur l'injection d'un courant de chauffage à travers la jonction magnétique tunnel pendant l'écriture. Dans ce type

d'adressage, le transistor en série avec la jonction magnétique tunnel ne sert pas uniquement à la lecture mais permet aussi de sélectionner la jonction dans laquelle le courant est injecté. Les circuits de lecture et d'écriture ne sont donc plus indépendants. L'écriture décrite sur la Figure A-1-14 est séquentielle et se fait en trois étapes. Pour illustration, on considère une jonction magnétique tunnel initialement en configuration d'aimantations parallèles. La première étape consiste à faire circuler un courant et chauffer la jonction au-dessus de la température de blocage de la couche antiferromagnétique de la couche de stockage. Le champ d'échange s'annule et le cycle d'hystérésis de la couche de stockage est centré en 0 (Figure A-1-14, passage de l'étape 1 à 2). Le courant circule alors dans la ligne d'adressage induisant un champ magnétique tout en continuant à échauffer la jonction. Un faible champ magnétique suffit alors pour retourner l'aimantation de la couche de stockage. Afin de fixer l'aimantation dans ce nouvel état, l'écriture s'achève par un refroidissement sous champ magnétique (Figure A-1-14, étape 3). Le transistor de sélection est bloqué de manière à laisser refroidir la jonction magnétique tunnel tout en continuant à faire circuler un courant dans la ligne d'adressage. Ce refroidissement sous champ permet de stabiliser le couplage d'échange entre la couche antiferromagnétique et la couche ferromagnétique libre. Le cycle d'hystérésis de la couche libre (étape 3) après cette étape est déplacé latéralement en sens inverse par rapport au sens initial (étape 1). A l'état final, la jonction magnétique est en configuration d'aimantations antiparallèles.

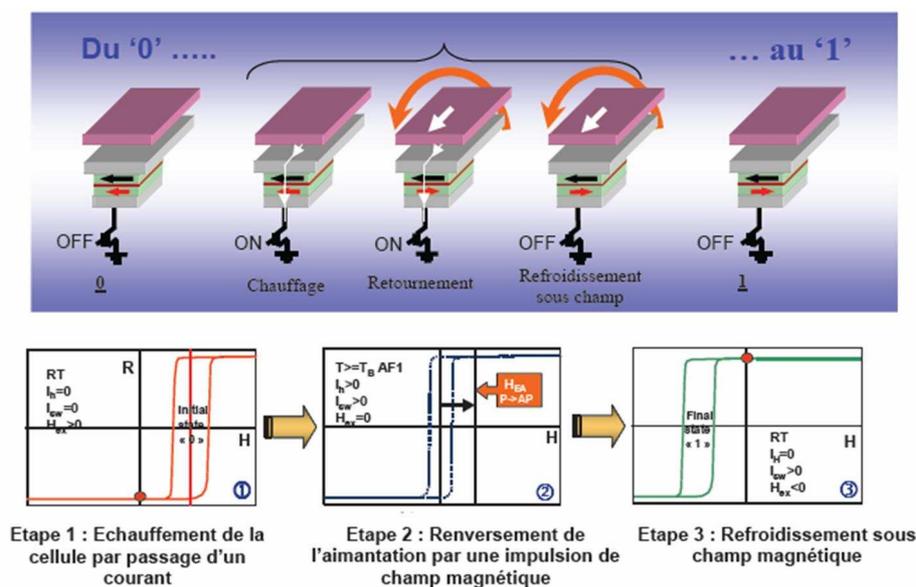


Figure A-1-14 : Schéma de principe de l'écriture assistée thermiquement [Nozières, 2006].

Ce mode d'écriture, assisté thermiquement, présente trois avantages :

- i. Tout d'abord, il permet de réduire significativement la consommation d'énergie puisque le champ magnétique nécessaire au retournement d'aimantation est plus faible que dans le cas d'un adressage classique.
- ii. Ce mécanisme simplifie l'architecture puisqu'une seule ligne d'adressage est nécessaire.
- iii. Enfin, ce mode d'écriture permet de limiter le risque de commutation accidentelle des points mémoires voisins.

Au niveau de la fiabilité de ces structures, ce mode d'écriture nécessite une excellente cyclabilité de la barrière tunnel qui doit supporter l'injection fréquente d'impulsions de courant très courtes. Ainsi, comme nous le verrons dans le chapitre suivant, l'évaluation et l'amélioration des performances des jonctions magnétiques tunnel requièrent une analyse détaillée de leur fiabilité sous diverses sollicitations ainsi qu'une étude précise de la microstructure de la nanostructure magnétique.

1.3.2.3. Derniers développements

En raison du mode d'écriture assisté thermiquement dans ces cellules, un contrôle rigoureux de la température de la jonction et de la cinétique de chauffage est nécessaire. Ces deux paramètres sont étroitement liés aux dissipations de chaleur entre la nanostructure magnétique et le niveau CMOS. Ce problème peut être résolu en introduisant de part et d'autre de la jonction magnétique tunnel des barrières thermiques formées d'un matériau présentant à la fois une faible conductivité thermique et une faible résistivité électrique (Figure A-1-15).

Cette approche, actuellement à l'étude dans le projet européen TIMI (Thermally Insulating MRAM Interconnects, no. EUR-06-204, office EURIPIDES), permet (i) de concentrer le flux de chaleur à la seule région de la jonction, (ii) de réduire significativement la puissance consommée pendant un cycle d'écriture et de (iii) limiter les effets perturbateurs sur les cellules adjacentes.

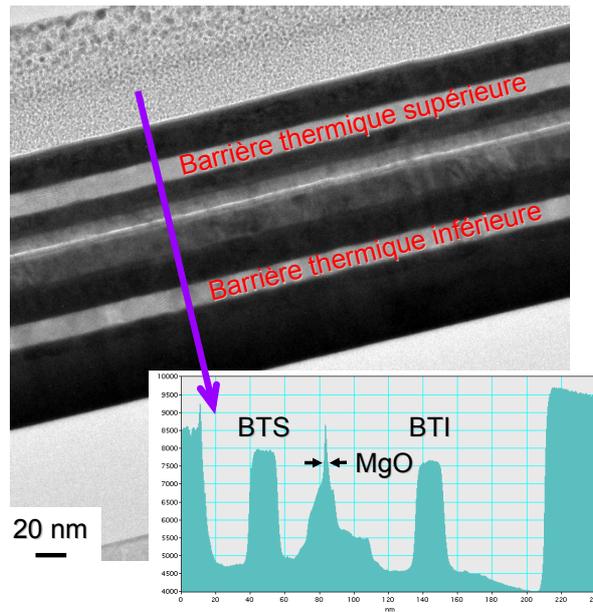


Figure A-1-15 : Derniers développements technologiques : la jonction tunnel à base de MgO est entourée de deux barrières thermiques évitant la dispersion de chaleur et assurant une isolation thermique des cellules voisines.

1.3.3. Cellule STT-RAM

Malgré les avancées technologiques incontestables, la taille minimale de la cellule mémoire reste élevée, celle-ci étant estimée à 30 ou 40 F^2 pour une technologie MOS 130 nm. Une dernière innovation semble cependant pouvoir résoudre ce problème et rendre les mémoires MRAM compatibles avec les nœuds technologiques plus agressifs : il s'agit de la technologie STT-RAM ou "Spin Torque Transfer RAM". L'effet de transfert de spin correspond à un moment de couple magnétique qu'exerce un courant polarisé en spin sur l'aimantation d'une couche ferromagnétique [Diao, 2007]. A l'interface entre un métal non magnétique et un alliage magnétique, il existe une différence de densités des spins up et down. En raison de ce déséquilibre, l'une des deux orientations de spin a plus de facilité que l'autre à être transmise, l'autre étant réfléchi. La partie transverse du moment de spin des électrons est transmise à l'aimantation de la couche ferromagnétique par l'apparition d'un moment appelé moment de transfert de spin (Figure A-1-16). Ainsi, lorsqu'on polarise les spins des électrons de conduction dans une direction particulière, il est possible de faire basculer l'aimantation de la couche de stockage. Au niveau de la nanostructure, un courant est injecté à travers l'empilement composé d'un polariseur (couche ferromagnétique épaisse), d'un espaceur (couche métallique non magnétique) et d'une couche magnétique libre. Ainsi, l'aimantation de la couche de stockage bascule par effet de transfert de spin.

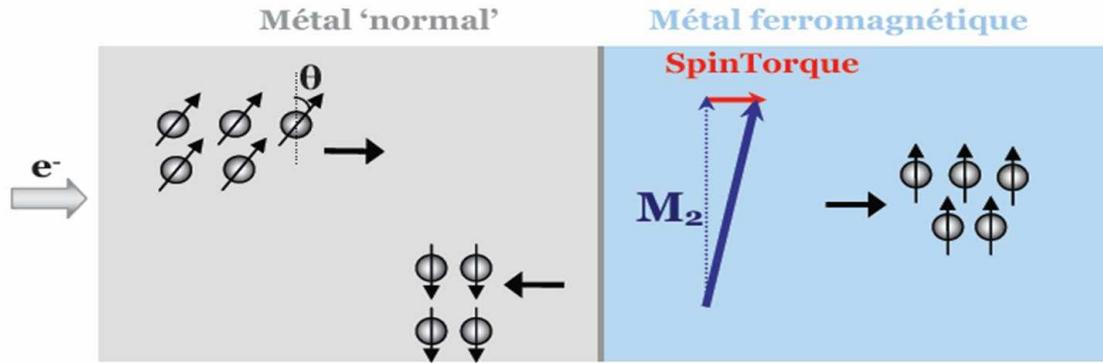


Figure A-1-16 : Transfert de moment de spin entre les électrons de conduction et l'aimantation globale d'une couche ferromagnétique lors du passage d'un courant polarisé en spin à travers une interface métal non magnétique/métal ferromagnétique.

L'utilisation d'un courant polarisé en spin apparaît comme la solution à plusieurs problèmes rencontrés en adressage classique. C'est pourquoi, des compagnies telles que Grandis, Renesas ou Hynix travaillent activement sur ce nouveau concept et estiment pouvoir repousser les limites d'intégration jusqu'au nœud 45 nm en mémoire seule ("standalone") et 65 nm en mémoire embarquée [Hide, 2006]. Un premier démonstrateur 1 Mbits a déjà été réalisé par le consortium Grandis/Renesas (Figure A-1-17). Dans cette configuration, l'espaceur est une barrière isolante tunnel de MgO. Les difficultés rencontrées par ce type de mémoire magnétique sont liées à cette barrière de MgO. Pour le moment, les courants nécessaires pour retourner l'aimantation de la couche libre de la jonction magnétique tunnel sont encore assez importants et entraînent une dégradation de l'oxyde mince. Cette structure très prometteuse nécessite encore des efforts de recherche et développement. Cependant, comparativement à une cellule MRAM conventionnelle utilisant l'écriture par un champ magnétique, la solution STT-RAM semble déjà offrir plusieurs avantages significatifs : simplification de la cellule mémoire, réduction de sa taille jusqu'à $6 F^2$, diminution de la consommation et meilleure sélectivité des points mémoires.

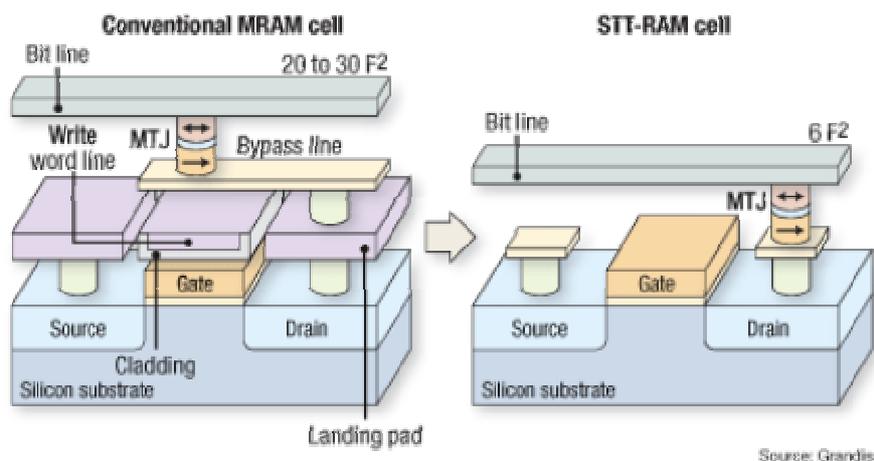


Figure A-1-17: Nouvelle solution proposée afin de réduire les courants de programmation, la taille de la cellule mémoire et la sensibilité au "bit fail" des mémoires MRAM conventionnelles: la technologie STT-RAM ou "Spin Torque Transfer".

1.4. Vers la fiabilité des mémoires MRAM...

Cette introduction visait à mettre en évidence les potentialités de la technologie MRAM. Tout d'abord, nous avons vu que la technologie MRAM conventionnelle présente un certain nombre de limitations telles que : (i) la faible variation de résistance entre les états 0 et 1 de la jonction magnétique ; (ii) la grande sensibilité aux perturbations lors des phases d'écriture ("bit fail") ; (iii) l'intensité élevée des courants générant les champs magnétiques nécessaires au renversement d'aimantation. Afin de lever ces verrous technologiques, différentes solutions sont proposées. Parmi elles, les cellules TA-MRAM, dans lesquelles le basculement d'aimantation est assisté thermiquement par l'injection d'un courant dans la jonction pendant l'écriture, semblent très prometteuses. En effet, ce mode d'écriture permet de limiter le risque de commutation accidentelle des points mémoires environnants, de réduire significativement la consommation et de simplifier l'architecture (le renversement d'aimantation pouvant être assuré par une seule ligne métallique). Malgré cela, les difficultés technologiques pour réaliser de tels empilements sont nombreuses et peuvent impacter la fiabilité de ces structures.

Comme dans la plupart des domaines de haute technologie, la fiabilité est un facteur clé du succès au même titre que les performances des produits. La miniaturisation, l'intégration de nouveaux matériaux ou encore le développement de nouveaux concepts engendre des problèmes complexes de fabrication, de test et de fiabilité des composants électroniques. Compte tenu de la réduction de taille des technologies, des défauts qui n'étaient pas pris en compte jusqu'à présent sont susceptibles d'impacter significativement les performances en fiabilité.

Les circuits sont soumis à des conditions sévères d'utilisation : fortes densités de courant, gamme de température étendue, décharges électrostatiques, environnements radiatifs.... L'ensemble de ces conditions sont des facteurs susceptibles d'accélérer la défaillance du produit considéré. Pour un composant électronique, le taux de défaillance suit ce que l'on appelle une courbe en "baignoire" présentée sur la figure A-1-18. Cette courbe est composée de 3 régions. La première correspond aux défaillances précoces liées aux défauts générés lors de la fabrication. Ces défauts vont mener à une dégradation prématurée lors du fonctionnement. Néanmoins, ce problème peut être résolu en optimisant les étapes de fabrication. La seconde région constitue le cycle de vie usuel du produit. Durant cette période, le taux de défaillance est constant et relativement faible. La dernière région correspond aux défaillances d'usure traduisant la fiabilité intrinsèque en fonctionnement du produit.

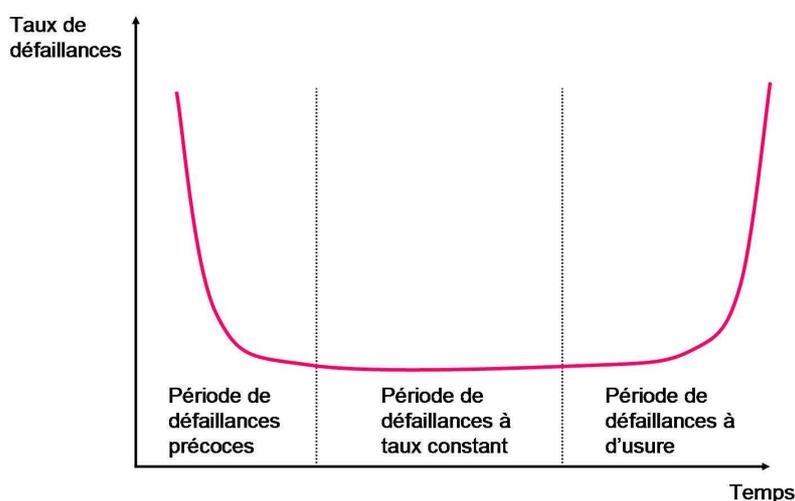


Figure A-1-18 : Cycle de vie d'un produit. La courbe en "baignoire", représentant le taux de défaillances en fonction du temps, traduit les différentes périodes de la vie d'un produit.

Ainsi, après avoir introduit dans ce chapitre, l'évolution de la nanostructure magnétique des jonctions tunnel et son impact sur la technologie MRAM, nous allons nous intéresser, dans le second chapitre, aux problèmes de fiabilité de ces jonctions en vue de leur intégration dans des cellules mémoires TA-MRAM. L'étude de la fiabilité passe par la compréhension des mécanismes physiques de dégradation mais aussi par l'étude analytique et statistique des modes de défaillance. Ainsi nous allons nous intéresser à la fiabilité de jonctions intégrant un oxyde tunnel AlO_x puis MgO . Une étude statistique des caractéristiques électriques a été initiée pour appréhender la fiabilité de cette technologie mémoire et des analyses par microscopie électronique à transmission ont été menées afin d'examiner la microstructure des nanostructures magnétiques et déterminer l'impact des sollicitations électriques sur la dégradation de l'empilement.

Chapitre 1 : Evolutions de la technologie MRAM

Comme l'a illustré la courbe en baignoire (Figure A-1-18), les défauts peuvent être liés aux procédés de fabrication et causer des défaillances précoces (*i.e.* défauts extrinsèques) ou à l'utilisation de la cellule mémoire (*i.e.* défauts intrinsèques). Le Tableau A-1-1 synthétise et classe les différents défauts, liés aux étapes de fabrication ou à l'utilisation de la mémoire, ayant un impact sur la fiabilité de mémoires MRAM.

	Défauts extrinsèques (étapes de fabrication)	Défauts intrinsèques (conditions d'utilisation)
Pannes fonctionnelles	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Contamination/Diffusion <ul style="list-style-type: none"> ➢ Diminution importante de la TMR ▪ Rugosité <ul style="list-style-type: none"> ➢ Modification du champ d'écriture ➢ Suppression du retournement d'aimantation de la couche ferromagnétique libre ▪ Oxydation de la barrière tunnel <ul style="list-style-type: none"> ➢ Diminution importante de la TMR 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Rugosité de la barrière tunnel <ul style="list-style-type: none"> ➢ Risques de claquage diélectrique
Erreurs d'écriture/lecture		<ul style="list-style-type: none"> ▪ Variation de l'épaisseur de la barrière tunnel <ul style="list-style-type: none"> ➢ Dispersion des résistances ▪ Problèmes de gravure <ul style="list-style-type: none"> ➢ Dispersion des résistances ▪ Dispersion de l'anisotropie <ul style="list-style-type: none"> ➢ Modification du champ d'écriture ▪ Variation de l'épaisseur de l'espaceur <ul style="list-style-type: none"> ➢ Modification du champ d'écriture
Rétention de l'information	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Stabilité thermique <ul style="list-style-type: none"> ➢ Probabilité non nulle d'écrire par activation thermique ou par la présence d'un champ magnétique parasite 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Fluctuation de la température ou présence d'un champ parasite <ul style="list-style-type: none"> ➢ Modification de la stabilité thermique ➢ Dispersion des valeurs de résistance (erreurs de lecture) ➢ Erreurs de semi-adressage

Tableau A-1-1 : Synthèse des défauts susceptibles d'impacter la fiabilité des mémoires magnétiques.

Chapitre 2 : Fiabilité de jonctions
magnétiques tunnel
dédiées aux cellules TA-MRAM

Le chapitre précédent a permis d'exposer le principe de fonctionnement des mémoires magnétiques MRAM ainsi que les faiblesses identifiées de cette technologie. Nous allons à présent nous intéresser à la fiabilité de jonctions magnétiques tunnel dédiées aux mémoires TA-MRAM dans lesquelles l'écriture est assistée thermiquement.

L'étude de la fiabilité passe par la compréhension des mécanismes physiques de dégradation mais aussi par l'étude analytique et statistique des modes de défaillance. Comme l'a illustré la courbe en "baignoire" (*cf.* Figure A-1-18), les défauts impactant la fiabilité peuvent être liés aux procédés de fabrication (*i.e.* défauts extrinsèques) ou à l'utilisation de la cellule mémoire (*i.e.* défauts intrinsèques). Nous allons donc essayer de distinguer, au moyen d'études statistiques, les problèmes de fiabilité liés soit aux étapes de fabrication (et pouvant causer des défaillances précoces), soit aux conditions d'utilisation de la mémoire. Cette étude sera couplée à des analyses par microscopie électronique à transmission (MET) afin d'examiner la microstructure des nanostructures magnétiques et déterminer l'impact des sollicitations électriques sur la dégradation de l'empilement.

La méthodologie d'analyse de la fiabilité a tout d'abord été développée sur des jonctions magnétiques tunnel dédiées aux mémoires TA-MRAM de première génération intégrant un oxyde d'aluminium AlO_x . Celle-ci a ensuite été transposée à des jonctions plus avancées intégrant un oxyde de magnésium MgO permettant d'améliorer la discrimination entre les deux états de résistance du fait de l'augmentation significative de la magnétorésistance tunnel (MRT).

Il convient de mentionner que ce travail a été mené en étroite collaboration avec le laboratoire de recherche CEA/CNRS Spintec et la startup Crocus Technology à Grenoble qui ont fabriqué toutes les structures étudiées dans ce chapitre.

2.1. Description des échantillons

Afin d'évaluer la fiabilité des jonctions dédiées aux mémoires TA-MRAM, de nombreuses caractérisations électriques ont été effectuées sur des structures de test. La Figure A-2-1a présente le schéma du motif photo-répété sur le wafer. Chaque motif (ou die) est constitué de 81 structures de test correspondant à des jonctions de surfaces et de formes différentes (Tableau A-2-1). La plupart des structures de test comporte 5 jonctions magnétiques tunnel identiques comme l'illustre la Figure A-2-1b. Ces jonctions tunnel sont disposées en un réseau carré et se situent à l'intersection d'une ligne inférieure de mots et une ligne supérieure de bits. Des plots déportés permettent un accès direct aux électrodes lors de la caractérisation électrique sous

pointes. Etant donné le nombre important de motifs sur un wafer, une étude statistique des caractéristiques électriques des jonctions a été possible.

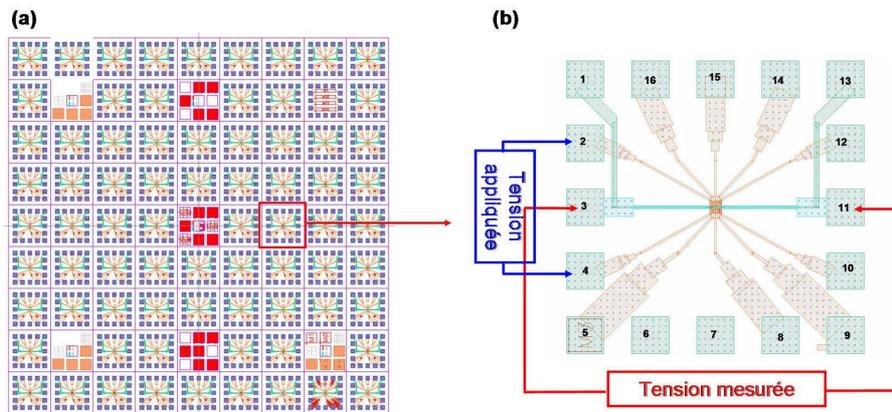


Figure A-2-1 : (a) Schéma d'un motif (ou die) photo-répété sur le wafer et constitué de 81 structures de test. Chacune d'elles comporte 5 jonctions magnétiques tunnel qu'il est possible de caractériser électriquement grâce à des plots déportés (b).

	Carrés	Cercles	Ellipses
Dimensions des jonctions	1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ 2 $\mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$	D = 0,25 μm	a = 0,25 μm ; b = 0,3 μm a = 0,25 μm ; b = 0,4 μm a = 0,25 μm ; b = 0,45 μm a = 0,25 μm ; b = 0,5 μm

Tableau A-2-1 : Formes et dimensions des jonctions magnétiques tunnel disponibles sur le wafer (pour les jonctions elliptiques, a et b correspondent respectivement aux petit et grand axes de l'ellipse ; pour les cercles, D représente le diamètre).

Le mode d'écriture utilisé dans les cellules TA-MRAM nécessite une excellente cyclabilité de la barrière tunnel qui doit supporter l'injection fréquente d'impulsions de courant très courtes. L'amélioration des performances des jonctions requiert une analyse détaillée de leur fiabilité sous diverses sollicitations et une étude précise de la microstructure des matériaux formant la nanostructure magnétique.

2.2. Méthodologie de caractérisations physique et électrique

2.2.1. Caractérisation physique

2.2.1.1. Microscopie électronique en transmission

Afin d'appréhender l'impact des étapes de fabrication et des sollicitations électriques sur la modification de la microstructure des jonctions magnétiques tunnel, des analyses par microscopie électronique à transmission (MET) ont été effectuées. Les échantillons observés en MET ont été préparés par une technique de découpe par faisceau d'ions (FIB, Focused Ion Beam) disponible sur la plateforme "Caractérisation" du CIM PACA à Rousset ou au CP2M à

Marseille. Ces lames ont ensuite été observées en utilisant soit un microscope Technai G² (Compagnie FEI) fonctionnant à 200 kV (longueur d'onde = 0,0251 Å) disponible à l'IM2NP à La Garde, soit un microscope Titan (Compagnie FEI) fonctionnant à 300 kV également disponible sur la plateforme "Caractérisation" du CIM PACA à Rousset. Ces analyses ont permis, dans un premier temps, de caractériser à l'échelle atomique l'empilement magnétique des jonctions magnétiques et plus particulièrement la microstructure de l'oxyde tunnel (cristallinité, rugosité d'interface, épaisseur...). Dans une seconde phase, elles ont permis d'appréhender l'effet des sollicitations électriques sur la dégradation de la nanostructure magnétique.

2.2.1.2. Technique OBIRCH

La technique OBIRCH (Optical Beam Induced Resistance CHange) permet de détecter les variations spatiales de résistance d'interconnexions, des jonctions ou des vias métalliques. Cette technique a été développée par Nikawa *et al.* et proposée en 1993 [Nikawa, 1993]. Elle consiste à polariser le circuit sous tension continue et à détecter et analyser la variation du courant aux bornes du circuit induite par une illumination laser. Le faisceau laser est utilisé comme une source d'énergie et doit être suffisamment faible pour ne pas dégrader le circuit. La variation de résistance (ou de courant) induite par le laser est basée sur des effets photo-thermiques. La cartographie de courant en fonction de la position du laser permet de localiser les zones défaillantes. Un traitement informatique permet de superposer l'image optique du circuit avec la cartographie de courant et localiser ainsi les défauts.

Dans le cadre de ce travail de thèse, la technique OBIRCH a été utilisée sur les jonctions magnétiques tunnel à base de MgO afin d'évaluer les variations de résistance et de localiser les zones de défaillance. Les expériences ont été effectuées au laboratoire Central de Caractérisation et d'Analyse RCCAL de la société STMicroelectronics à Rousset.

2.2.2. Caractérisation électrique

2.2.2.1. Caractéristiques courant – tension $I(V)$

Des caractéristiques courant-tension $I(V)$ ont été mesurées sur les jonctions magnétiques tunnel à l'aide d'un électromètre Keithley 6430 couplé à un multimètre HP 34401A. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'une station de prise de contact sous pointes (Prober Electroglass EG 2001X). Des mesures 2 ou 4 pointes ont été effectuées. Dans le cas des mesures 2 pointes, les pointes étaient posées sur les plots déportés permettant l'accès aux électrodes inférieure et supérieure (par exemple les plots 2 et 3 respectivement sur la Figure A-2-1b). Dans le cas de mesures 4 pointes, deux pointes posées sur les plots connectés aux électrodes inférieure et

supérieure permettaient d'appliquer une tension. Les deux autres pointes, également en contact avec les électrodes, permettaient de mesurer le courant aux bornes de la jonction. Ces mesures I(V) ont permis d'évaluer le niveau de résistance d'une jonction (état initial ou après sollicitation).

2.2.2.2. Rampes linéaires en tension

Dans une phase préparatoire aux tests de fiabilité, des rampes linéaires en tension ont été appliquées afin de déterminer la tension moyenne de claquage des jonctions. Le claquage était détecté par une augmentation brutale du courant (ou une chute soudaine de la résistance) lors de la rampe de tension en marches d'escalier (Figure A-2-2). La détermination de cette tension au claquage était extrêmement importante puisqu'elle a permis ensuite d'adapter les niveaux de sollicitation électrique lors des séquences de tests statiques et dynamiques.

2.2.2.3. Sollicitation statique ou CVS (Constant Voltage Stress)

Les sollicitations statiques consistent à appliquer une tension continue jusqu'au claquage de la jonction (Figure A-2-2). Des mesures 4 pointes ont été effectuées : une tension maintenue constante était appliquée entre deux plots de la jonction à l'aide de l'électromètre Keithley 6430 et le courant circulant dans la jonction était mesuré en temps réel entre les deux autres bornes de la jonction grâce à un multimètre HP 34401A (Figure A-2-1b). En tenant compte de la valeur de la résistance de la jonction, la tension appliquée aux bornes de la jonction était calculée et réajustée en permanence de manière à effectuer réellement un test à tension constante.

La tension appliquée était modifiée d'un test à l'autre mais restait toujours inférieure à la tension de claquage déterminée à partir des rampes linéaires (*cf.* §2.2.2.2.). Ces mesures ont été réalisées sur des jonctions circulaires, elliptiques ou carrées afin d'évaluer l'influence de la forme et de la surface sur la tenue au claquage. De plus, des tests en température ont été effectués jusqu'à 100°C en utilisant un module à effet Peltier sur lequel les jonctions étaient placées.

2.2.2.4. Sollicitation dynamique ou DVS (Dynamic Voltage Stress)

Les sollicitations dynamiques consistent à appliquer des impulsions de tension jusqu'à ce que le claquage de la jonction soit détecté. Ces impulsions étaient appliquées grâce à un générateur Stanford Research DG 535. Là encore, des mesures 4 pointes étaient nécessaires : les impulsions étaient appliquées entre deux plots connectés aux électrodes. Puis, entre deux séries d'impulsions, une mesure I(V) était effectuée afin de déterminer la résistance de la jonction et ainsi évaluer le temps ou le nombre d'impulsions jusqu'au claquage (Figure A-2-2). Les mesures I(V) étaient réalisées avec un électromètre Keithley 6430 couplé à un multimètre HP 34401A

comme précédemment. L'amplitude, la fréquence et la durée des impulsions étaient modifiées afin d'évaluer l'influence de chaque paramètre.

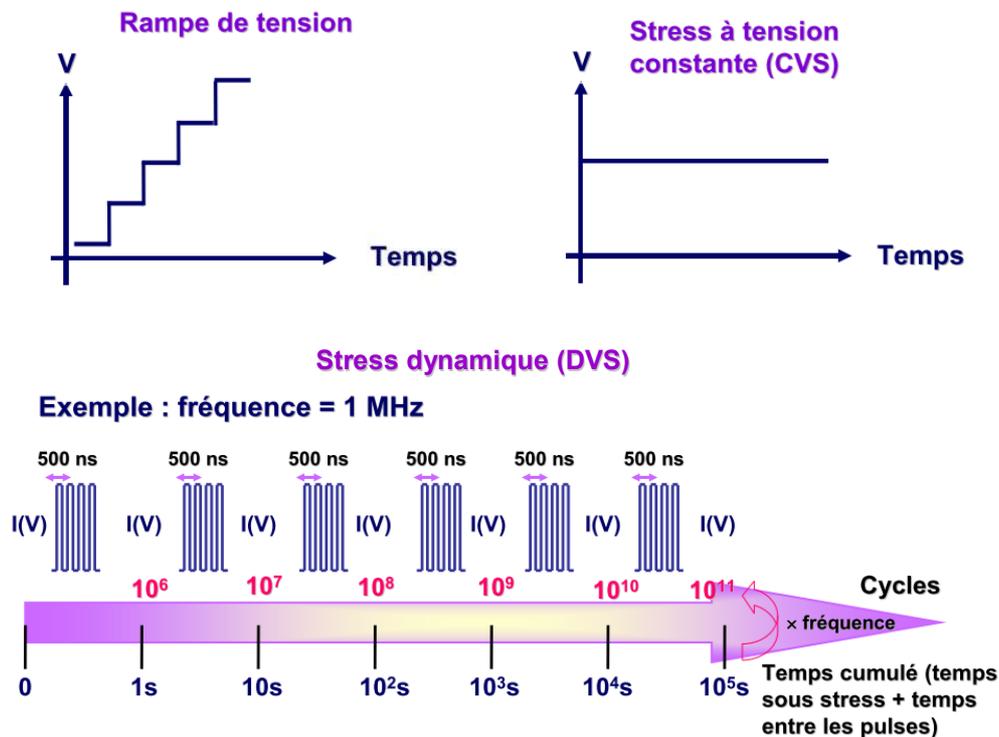


Figure A-2-2 : Panel des sollicitations électriques appliquées aux jonctions magnétiques tunnel afin de déterminer la tension de claquage, la durée de vie, le nombre d'impulsions supportées jusqu'au claquage...

2.3. Etude préliminaire des jonctions à base d'AlO_x

Une étude préliminaire a été menée sur des jonctions tunnel à base d'oxyde d'aluminium. Des motifs photo-répétés, constitués de 81 structures de test (Figure A-2-1), ont été fournis par le laboratoire Spintec à Grenoble afin de développer une méthodologie de test de fiabilité et d'étudier, par microscopie électronique à transmission, la microstructure de l'empilement constituant la jonction. Dans un second temps, des analyses MET ont été menées après claquage diélectrique des jonctions afin d'appréhender l'impact de la sollicitation électrique sur la modification de la nanostructure magnétique.

2.3.1. Quelques éléments sur la fabrication des jonctions

Les jonctions magnétiques tunnel étudiées dans ce paragraphe étaient constituées d'une barrière tunnel en oxyde d'aluminium AlO_x prise en sandwich entre deux électrodes ferromagnétiques de CoFe (Figure A-2-3). Ces jonctions comportaient un empilement complexe d'une dizaine de couches magnétiques et métalliques d'épaisseurs nanométriques et déposées par pulvérisation cathodique.

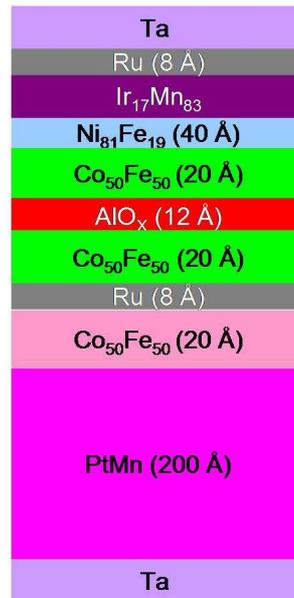


Figure A-2-3 : Schéma décrivant l'empilement des couches constituant la barrière à base d'alumine AlO_x.

2.3.1.1. Dépôts des couches minces par pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est une technique de dépôt de couches minces répandue et décrite dans de nombreux ouvrages. Elle consiste à déposer, sur un substrat, des atomes arrachés, par un plasma, à une cible dont la composition est en général celle de la couche souhaitée. Ce plasma s'obtient à partir d'un gaz (argon généralement), à une pression comprise entre 10⁻² et 1 mbar, soumis à un champ électrique entre la cible faisant office de cathode et une anode placée à quelques millimètres parallèlement à la cible. Un magnétron plan est constitué d'une cathode refroidie à l'eau, fixée sur des aimants ou des électro-aimants créant un champ magnétique dont les lignes de champ sont fermées de manière à confiner, à la surface de la cathode, les électrons secondaires émis lors du bombardement ionique. Ainsi, le plasma est plus dense et concentré au voisinage du magnétron. Il existe deux types de polarisations dites DC (continues) et RF (radiofréquence) qui permettent de déposer des matériaux conducteurs (métaux...) et peu ou pas conducteurs (isolants, verres...) respectivement. Les vitesses de dépôt sont en général contrôlées par les tensions de polarisation, la pression du gaz inerte introduit dans l'enceinte pour créer le plasma et la géométrie des magnétrons. Il est également possible d'introduire dans la chambre de dépôt des gaz réactifs comme l'oxygène ou l'azote (*i.e.* pulvérisation réactive).

2.3.1.2. Obtention de la barrière tunnel

L'étape la plus délicate lors de la fabrication des jonctions magnétiques est certainement l'obtention de la barrière tunnel. Deux techniques sont largement employées pour obtenir la

Chapitre 2 : Fiabilité de jonctions magnétiques tunnel dédiées aux cellules mémoires TA-MRAM

couche d'oxyde d'aluminium : l'oxydation plasma et l'oxydation naturelle d'une couche d'aluminium. L'oxydation plasma consiste à oxyder la couche d'Al grâce à un plasma créé dans une atmosphère mixte Ar/O₂. Cette oxydation plasma peut très bien se faire par pulvérisation cathodique RF ou DC. Pendant l'activation, certaines espèces apparaissent au sein du plasma telles que O⁻, O ou O²⁺ et sont transférées sur la surface de l'échantillon. Le transfert continu de charges à travers la surface de la couche à oxyder permet le maintien d'un champ électrique fort entraînant un taux de diffusion des ions très élevé, même pour des couches d'oxydes relativement épaisses. Le procédé d'oxydation plasma dépend fortement du type de plasma utilisé (RF, DC ou encore micro-onde), de la puissance électrique injectée et de la pression partielle d'oxygène et d'argon. Cette technique est la plus utilisée actuellement pour fabriquer, de manière reproductible, des jonctions de très bonne qualité. Cependant, ce n'est pas la technique qui a été employée car elle nécessitait une enceinte spécifique dédiée à l'oxydation pour éviter les problèmes de contamination des cibles métalliques.

L'oxydation naturelle a été utilisée et consiste à laisser s'oxyder la couche d'aluminium dans une atmosphère d'oxygène de pression contrôlée et pendant un laps de temps défini. L'oxydation naturelle est également appelée oxydation thermique, procédé très efficace mais assez lent. Ce handicap justifie l'utilisation de l'oxydation plasma dans de nombreux équipements industriels. L'exposition de la plupart des métaux à une atmosphère oxygénée entraîne la formation d'un oxyde. Après la formation d'une première couche d'oxyde à la surface du métal, l'oxydation des couches sous-jacentes requiert la diffusion des atomes d'oxygène à travers cette première couche. La vitesse de croissance de l'oxyde est très rapide pour la première couche et diminue drastiquement pour les couches sous-jacentes. La Figure A-2-4 schématise la situation lorsqu'une couche d'oxyde d'épaisseur $L(t)$ sépare le métal natif de l'atmosphère oxydante à un temps t . Le mécanisme dépend très fortement de l'épaisseur de la couche d'oxyde.

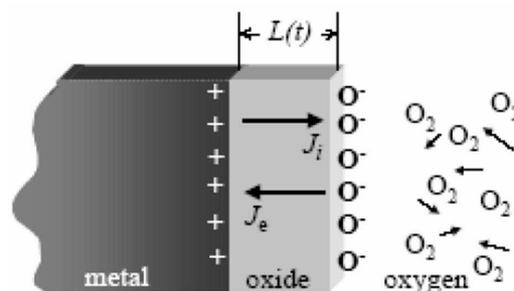


Figure A-2-4 : Principe de la formation d'un oxyde métallique (e.g. AlO_x, MgO, NiO...) par oxydation d'un métal parent (e.g. Al, Mg, Ni...).

2.3.2. Analyse microstructurale des jonctions CoFe/AlO_x/CoFe

2.3.2.1. Observations par microscopie électronique

Les jonctions magnétiques tunnel forment une nanostructure magnétique complexe constituée d'une dizaine de couches d'épaisseurs variables. Comme mentionné précédemment, les couches constituant les jonctions sont déposées successivement par pulvérisation cathodique sur toute la surface du substrat de silicium puis mises en forme lors de l'étape de gravure par faisceau d'ions (gravure RIE, Reactive Ion Etching). Cette méthode limite les problèmes de contamination des interfaces et permet de réaliser des jonctions de taille latérale submicronique.

La Figure A-2-5a présente des sections transverses MET d'une lame préparée par découpe par faisceau d'ions (FIB). On peut y voir l'emplacement des 5 jonctions constituant une structure de test (la jonction J3 a disparu lors de la préparation de la lame).

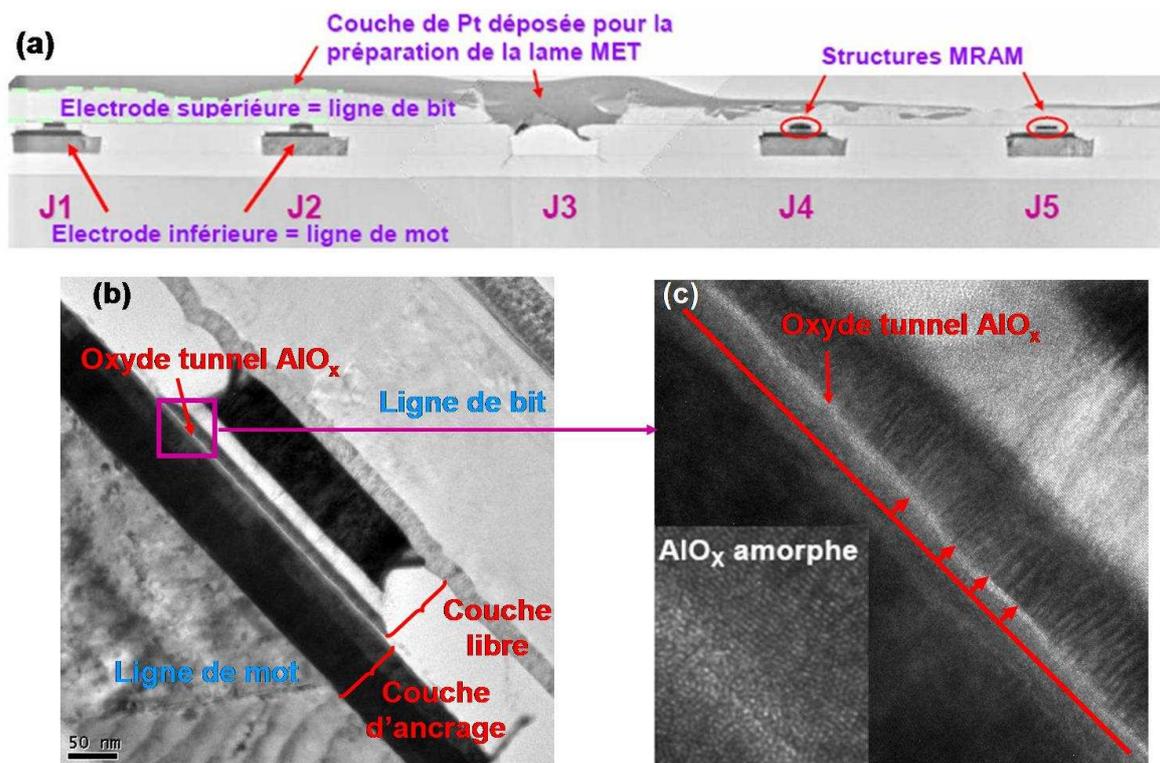


Figure A-2-5 : (a) Lame MET préparée par découpe FIB présentant l'emplacement des 5 jonctions magnétiques tunnel circulaires. (b) Section transverse MET présentant l'architecture d'une jonction fonctionnelle constituée d'une couche de référence et d'une couche de stockage placées à l'intersection de deux lignes conductrices (word line et bit line). (c) Un grandissement supérieur permet une analyse détaillée de l'oxyde tunnel Al₂O₃ amorphe (image haute résolution en insert).

La section transverse MET de la Figure A-2-5b présente l'empilement magnétique d'une jonction fonctionnelle constituée d'une couche de référence et d'une couche de stockage placées à l'intersection de deux lignes conductrices d'adressage (word line et bit line). Une imagerie haute résolution à un grandissement supérieur permet de conclure que l'oxyde d'aluminium, d'épaisseur

moyenne de 1,2 nm, est amorphe (Figure A-2-5c). Le caractère amorphe de l'oxyde tunnel ne permet pas de satisfaire la continuité cristallographique (*i.e.* épitaxie) de l'empilement Ferromagnétique/Oxyde/Ferromagnétique nécessaire à l'obtention du MRT élevée (contrairement à une barrière MgO cristallisée qui permet de réaliser cette condition). D'autre part, on constate sur l'image MET haute résolution une rugosité importante des interfaces et une épaisseur d'oxyde non uniforme sur toute la zone analysée.

2.3.2.2. Effets de la rugosité de la barrière tunnel

La qualité et l'intégrité de l'oxyde tunnel peuvent impacter, à la fois, la fiabilité des jonctions magnétiques tunnel et la configuration initiale des aimantations des couches ferromagnétiques séparées par la barrière. Tout d'abord, des défauts présents au sein de l'oxyde peuvent jouer le rôle de pièges, favoriser certains mécanismes de conduction et modifier ainsi le caractère diélectrique de la barrière (ces mécanismes seront détaillés plus loin dans ce chapitre). Par ailleurs, des régions de plus faible épaisseur peuvent atteindre un champ électrique local supérieur au champ de claquage et présenter ainsi une vulnérabilité accrue. Ainsi, la qualité de l'oxyde conditionne, de manière très directe, la tenue au claquage.

La rugosité de la barrière tunnel peut aussi induire une modification de l'alignement "naturel" des aimantations des couches ferromagnétiques, cet alignement étant très dépendant de la qualité des interfaces avec l'oxyde tunnel. En effet, récemment Snoeck *et al.* ont travaillé sur des jonctions épitaxiées Fe/MgO/Fe/MgO (Figure A-2-6) présentant un alignement antiparallèle des aimantations des deux couches ferromagnétiques de fer [Snoeck, 2008]. Ces auteurs ont montré que pour des épaisseurs de barrière supérieures à 1 nm, le couplage est ferromagnétique (*i.e.* alignement parallèle des aimantations). Ceci résulte de la compétition entre le couplage d'échange via les électrons tunnel qui favorise un alignement antiparallèle des aimantations pour des faibles épaisseurs de barrière et un couplage magnétostatique dû à la rugosité des interfaces (couplage de Néel ou peau d'orange [Néel, 1962], Figure A-2-7) favorisant un alignement parallèle des aimantations. Après une implantation d'ions N⁺, il a été observé un changement d'une configuration antiparallèle à parallèle des aimantations expliqué, en particulier, par l'augmentation de la rugosité des interfaces Fe/MgO et MgO/Fe.

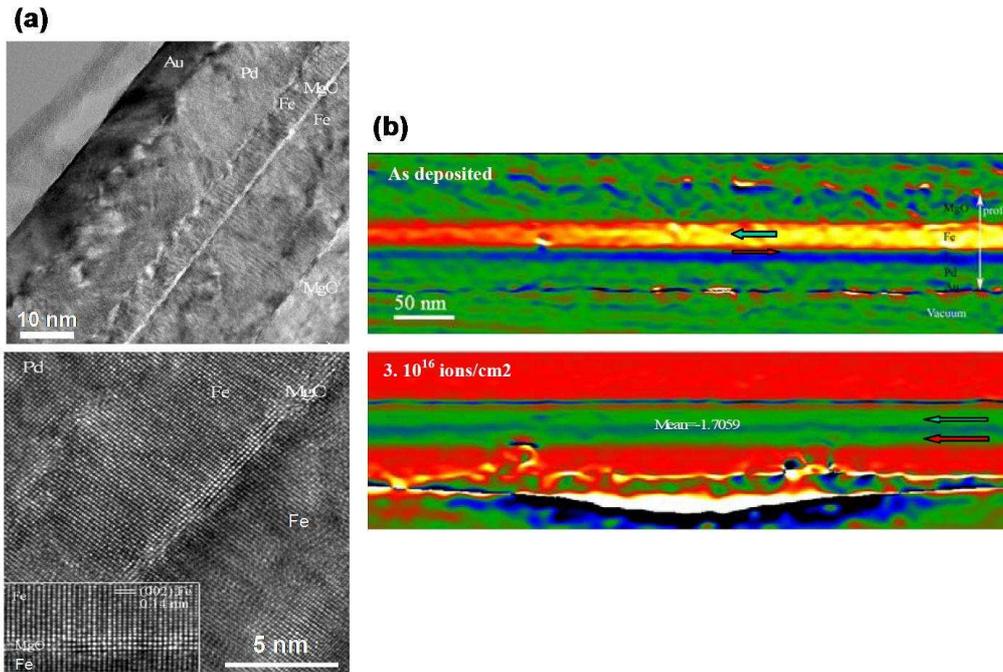


Figure A-2-6 : (a) Section transverse MET d'une jonction épitaxiée Fe/MgO/Fe/MgO. (b) Mesures magnétiques locales montrant un changement de configuration des aimantations, d'antiparallèle à parallèle, suite à une implantation ionique par des ions N^+ [Snoeck, 2008].

En effet, comme l'illustre la Figure A-2-7, dans le couplage de Néel, la rugosité interfaciale entre la couche non magnétique NM (métallique ou isolante) et les couches ferromagnétiques FM crée des pôles magnétiques locaux qui engendrent des dipôles magnétiques susceptibles de modifier l'alignement des aimantations.

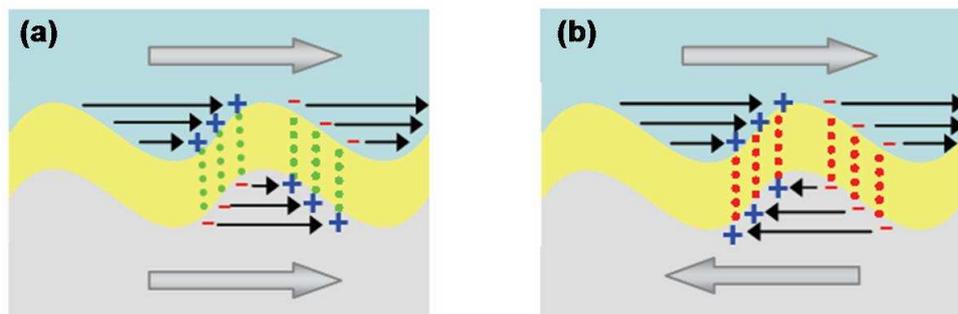


Figure A-2-7 : Schéma du principe du couplage de Néel, pour une structure FM/NM/FM, pour une configuration parallèle (a) et pour une configuration antiparallèle (b).

En résumé, la qualité de l'oxyde (*i.e.* uniformité en épaisseur, rugosité des interfaces, défauts au sein de la couche...) a un impact déterminant sur les performances en fiabilité de la jonction magnétique tunnel. Technologiquement, il est donc absolument nécessaire de maîtriser la formation de cet oxyde. Par ailleurs, dans le flot des procédés d'intégration, la définition géométrique des jonctions passe par une gravure des différentes couches de l'empilement. Cette

étape est également particulièrement critique puisqu'elle est susceptible de générer des défauts à la périphérie des jonctions dont l'impact peut être catastrophique sur la magnétorésistance et la tenue au claquage.

2.3.3. Fiabilité des jonctions CoFe/AlO_x/CoFe

2.3.3.1. Dispersion des résistances

Des mesures de résistance de l'empilement magnétique ont été effectuées afin d'évaluer, dans un premier temps, l'uniformité des caractéristiques électriques sur une partie du wafer. La Figure A-2-8 présente les résultats obtenus pour des jonctions circulaires de 0,25 μm de diamètre. Les mesures ont été effectuées sur 70 jonctions en appliquant une tension variable entre 0 et 10 mV permettant de ne pas dégrader l'oxyde tunnel. L'historgramme de la Figure A-2-8 montre une dispersion importante des résistances qui peut être attribuée à des variations d'épaisseur de la barrière tunnel, la résistance de l'empilement augmentant exponentiellement avec cette épaisseur. Cette caractéristique électrique est en accord avec les observations faites précédemment (*cf.* §2.3.2.1.) par microscopie électronique à transmission qui ont montré que l'oxyde d'aluminium présentait des interfaces rugueuses et une épaisseur non uniforme. Ceci montre encore une fois la nécessité de maîtriser l'oxydation de la barrière tunnel. Il est important de noter que cette dispersion des résistances a aussi été observée sur des jonctions elliptiques et carrées de surfaces différentes.

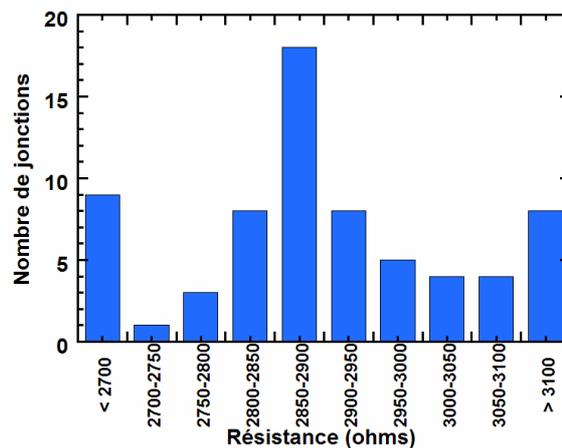


Figure A-2-8 : Histogramme de distribution des résistances mesurées sur 70 jonctions circulaires de 0,25 μm de diamètre.

En vue d'une intégration dans une cellule mémoire, cette dispersion de résistance des jonctions peut être à l'origine d'erreurs de lecture. En effet, chaque cellule mémoire associe une jonction magnétique tunnel à un transistor MOS (*cf.* chapitre 1, partie A) ayant sa propre

résistance. Une étude menée par C. Maufront a permis d'évaluer la résistance du transistor, pour une technologie 130 nm, à l'aide du logiciel Cadence [Maufront, 2005]. Ces calculs, effectués à une tension nominale et à une température donnée, tiennent compte de la variabilité des caractéristiques électriques du transistor due aux variations de procédés. Les résultats sont résumés dans le Tableau A-2-2.

	Température (°C)	Tension (V)	Rs (kΩ)
Cas standard	27	1,2	6,24
Cas défavorable	100	1,08	15,78
Cas favorable	0	1,32	3,38

Tableau A-2-2 : Evaluation de la résistance d'un transistor MOS en technologie 130 nm (simulation par le logiciel Cadence).

Ces calculs montrent que la résistance du transistor MOS est parfois assez proche de celle des jonctions magnétiques tunnel. On peut donc envisager que les variabilités cumulées des résistances des jonctions et des transistors ne permettent pas, dans certains cas, de discriminer sans ambiguïté les deux états de résistance de la cellule mémoire.

2.3.3.2. Evolution de la résistance sous champ magnétique statique

Comme cela est présenté sur la Figure A-2-9a, les jonctions tunnel ont été placées dans un champ magnétique statique dont l'orientation a été ajustée de manière à ce qu'elle soit parallèle ou antiparallèle à l'aimantation de la couche de référence. Ce champ magnétique externe était suffisamment fort pour saturer l'aimantation de la couche de stockage dans deux directions opposées et suffisamment faible pour ne pas renverser l'aimantation de la couche de référence. Une sonde à effet Hall a permis d'évaluer l'induction magnétique B à 200 mT.

Des caractéristiques I(V) ont été mesurées en augmentant progressivement la tension maximale appliquée. Cette procédure a permis de suivre l'évolution de la résistance de jonctions circulaires (0,25 μm de diamètre) et elliptiques (dimensions : a = 0,25 μm ; b = 0,45 μm) en fonction de la tension appliquée (Figures A-2-9b et A-2-9c respectivement). Conformément à ce qui était attendu, quelle que soit la forme géométrique de la jonction, la résistance est plus élevée lorsque les aimantations sont antiparallèles. D'autre part, on constate que la résistance diminue lorsque la tension augmente et que la discrimination des deux configurations (parallèles et antiparallèles) des aimantations est d'autant plus facile que la tension de lecture est faible. La convergence des résistances avec l'augmentation de la tension appliquée est directement liée à l'injection d'un courant de plus en plus grand dans la jonction. Ce courant croissant

s'accompagne d'une augmentation de température de la jonction qui a pour conséquence de modifier profondément les configurations des aimantations des couches de stockage et de référence. Il ressort donc de cette étude la nécessité d'utiliser une tension de lecture de faible amplitude afin de maintenir les configurations des aimantations et bénéficier ainsi d'une fenêtre de discrimination plus large.

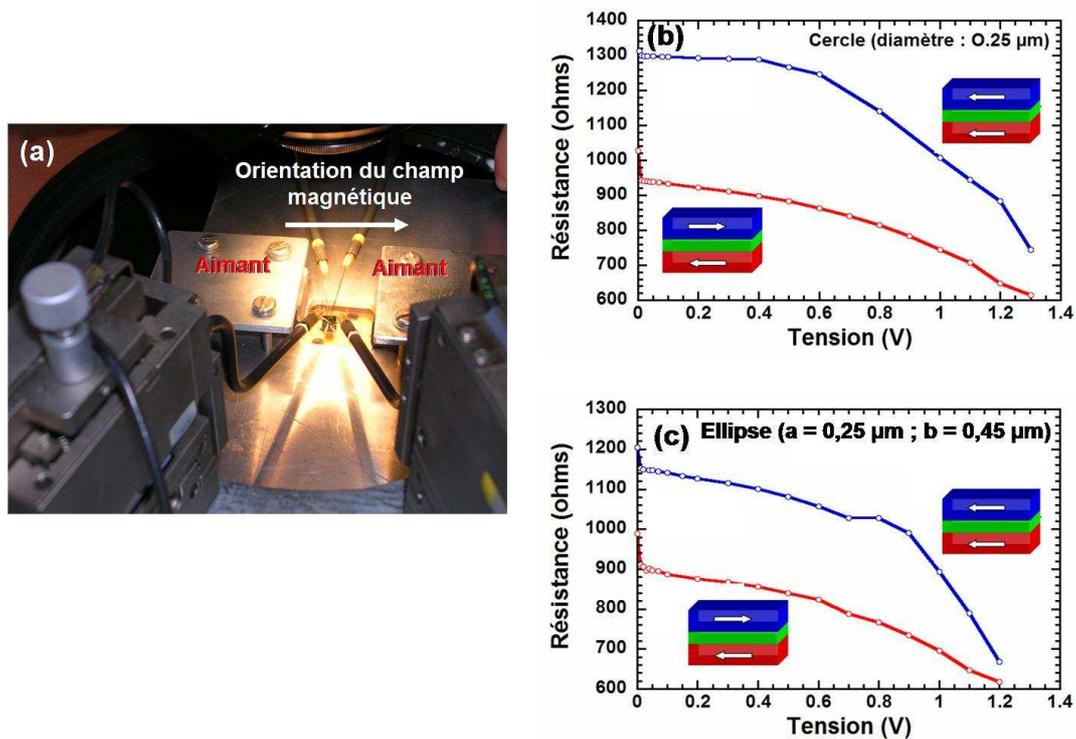


Figure A-2-9 : (a) Montage permettant de mesurer la résistance des jonctions placées dans un champ magnétique statique saturant l'aimantation de la couche de stockage. Evolution de la résistance de jonctions circulaires (b) ou elliptiques (c) en fonction de la tension appliquée, dans les configurations d'aimantations parallèles et antiparallèles.

2.3.3.3. Evaluation de la tension de claquage

Pour évaluer la tenue au claquage, des rampes linéaires de tension (*cf.* §2.2.2.2.) ont été appliquées sur des jonctions magnétiques tunnel de formes circulaires, elliptiques et carrées jusqu'à la rupture de la structure (sans champ magnétique statique externe). Comme l'illustre la Figure A-2-10a, l'application d'une rampe de tension provoque le claquage diélectrique de l'oxyde tunnel qui se manifeste par une augmentation soudaine du courant (atteignant la compliance) ou par une diminution brutale de la résistance. Les tensions au claquage moyennes ont été évaluées sur des jonctions de différentes formes et surfaces : ellipses (dimensions : $a = 0,25 \mu\text{m}$; $b = 0,45 \mu\text{m}$), carrés ($2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$) et cercles ($0,25 \mu\text{m}$ de diamètre). La Figure A-2-10b résume les tensions au claquage mesurées sur les différents motifs. Il est important de noter, tout d'abord, que la tension au claquage diminue lorsque la surface du motif augmente. Ceci peut s'expliquer

par une probabilité plus forte de trouver un défaut "tueur" sur une surface plus grande. De plus, on remarque que la tension au claquage diminue en passant du cercle, à l'ellipse puis au carré. Cette évolution peut être corrélée, en première approximation, aux effets de bords des différents motifs, la tension au claquage diminuant lorsque le périmètre des jonctions augmente. Comme cela a été montré en détail par A. Demolliens sur des jonctions intégrant un oxyde tunnel de MgO, la gravure de l'empilement magnétique par un procédé RIE crée différents types de défauts [Demolliens, 2008]. Outre la mise en évidence de re-dépôts de métalliques issus des couches gravées, il a été montré que la gravure réactive à base de gaz chlorés dégrade significativement la microstructure de la nanostructure magnétique en périphérie des jonctions (modification de l'empilement magnétique et endommagement de l'oxyde tunnel).

Par ailleurs, en seconde approximation, il est possible d'envisager un effet de couplage magnétique sur la tenue au claquage de la jonction. En effet, le couplage par champ dipolaire peut intervenir sur les bords des empilements car les épaisseurs des couches déposées sont faibles. Ce couplage antiferromagnétique tend à compenser les pôles magnétiques créés sur les bords de la structure. Le champ dipolaire rayonné par la structure dépend de sa forme, des épaisseurs des couches et de leurs aimantations. Ainsi, même si cela est difficilement quantifiable, on ne peut exclure un effet de couplage magnétique dépendant de l'anisotropie de forme des jonctions considérées.

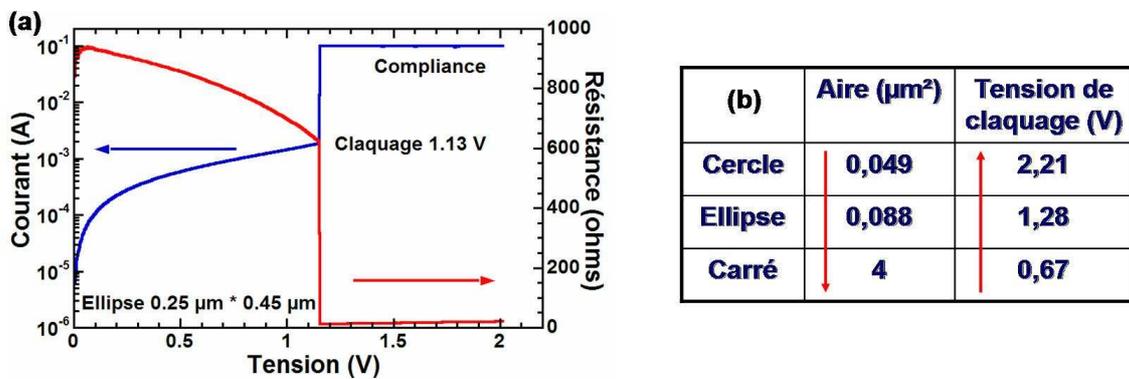


Figure A-2-10 : (a) Des rampes de tension linéaires ont été appliquées aux bornes des jonctions afin d'évaluer les tensions au claquage. (b) Tableau résumant les valeurs des tensions de claquage mesurées sur des jonctions de formes et de surfaces différentes.

2.3.3.4. Sollicitation statique

L'application de rampes linéaires de tension a permis de déterminer l'ordre de grandeur des tensions au claquage des différents types de jonctions. A partir de ces valeurs, il a été possible d'ajuster le niveau de sollicitation statique permettant d'estimer la durée de vie de structures soumises à un champ électrique maintenu constant.

Le Tableau A-2-3 présente les résultats obtenus pour des jonctions circulaires et elliptiques, la durée de vie indiquée correspondant à une moyenne de valeurs obtenues sur les jonctions mesurées. Comme cela était prévisible et quel que soit le motif analysé, on constate que l'augmentation de la tension appliquée s'accompagne d'une diminution de la durée de vie. De plus, pour les jonctions circulaires, la durée de vie est plus grande que celle des motifs elliptiques. Cette différence de comportement peut être attribuée à une surface plus grande pour les jonctions elliptiques avec une probabilité de présence de défauts plus forte. Par ailleurs, comme cela a déjà été mentionné précédemment, les ellipses ont un périmètre plus grand et par voie de conséquence une densité plus importante de défauts induits par la gravure en périphérie de la jonction.

Il est important de noter que ces mesures n'ont pas été effectuées sur les jonctions carrées puisque la tension appliquée (*i.e.* 0,8 et 1 V) était supérieure à la tension de claquage pour ces motifs. Il aurait fallu appliquer des tensions notablement plus faibles avec des temps au claquage beaucoup plus élevés pour les jonctions circulaires et elliptiques.

Forme des jonctions	Dimensions	Tension appliquée	Nombre de jonctions mesurées	Durée de vie moyenne
Cercle	D = 0,25 μm	0,8 V	10	t > 15 000 s
	D = 0,25 μm	1 V	30	2645 s
Ellipse	a = 0,25 μm ; b = 0,4 μm	0,8 V	33	680 s
	a = 0,25 μm ; b = 0,4 μm	1 V	45	220 s

Tableau A-2-3 : Estimation de la durée de vie moyenne de jonctions magnétiques soumises à une tension constante pour des motifs de formes et surface différentes.

2.3.3.5. Sollicitation dynamique

Pour estimer la fiabilité sous sollicitation dynamique, des séries d'impulsions ont été appliquées sur les jonctions. L'amplitude, la fréquence et la durée des impulsions ont été modifiées afin d'appréhender leur influence sur le temps ou le nombre de pulses au claquage. La Figure A-2-11 présente les résultats obtenus sur une jonction elliptique (dimensions : a = 0,25 μm ; b = 0,4 μm). Cette première série de mesures a permis de mettre en évidence l'influence de la durée des impulsions, leur fréquence (100 kHz) et leur amplitude (1 V) restant inchangées. Lorsque la durée des impulsions diminue, les jonctions supportent un nombre plus grand de pulses avant claquage : l'endurance est plus élevée pour des impulsions courtes. Toutefois, la comparaison des temps sous sollicitation (temps pendant lequel la jonction est mise sous tension) permet de montrer que la dégradation semble plus rapide pour les pulses les plus

courts. En effet, le temps sous sollicitation est de 30 et 21 secondes pour les impulsions de 5 et 1 μs respectivement.

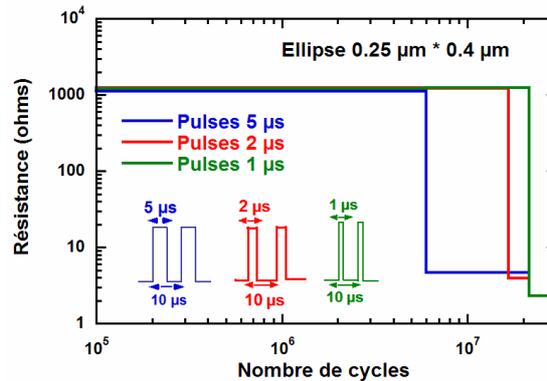


Figure A-2-11 : Influence de la durée des impulsions sur le nombre de cycles avant claquage pour des jonctions elliptiques ($a = 0,25 \mu\text{m}$; $b = 0,4 \mu\text{m}$). La fréquence a été fixée à 100 kHz et l'amplitude à 1 V.

Une seconde série de mesures a été effectuée, sur le même type de jonctions elliptiques, en changeant la fréquence de manière à évaluer l'influence du temps entre deux impulsions consécutives. Le Tableau A-2-4 montre que, pour une même durée d'impulsion (5 μs) et une même tension (1 V), la durée de vie s'allonge lorsque le délai entre deux pulses consécutifs augmente. En effet, pour une fréquence de 100 kHz (*i.e.* 5 μs entre deux pulses), le temps sous sollicitation jusqu'au claquage est de 30 secondes alors qu'il est doublé pour une fréquence de 10 kHz (*i.e.* 95 μs entre deux pulses).

Fréquence	Impulsions	Tension appliquée	Nombre de cycles
100 kHz		1 V	$6,0 \times 10^6$ Temps sous sollicitation : 30 s
10 kHz		1 V	$1,2 \times 10^7$ Temps sous sollicitation : 64,5 s

Tableau A-2-4 : Influence de la durée entre deux impulsions consécutives sur le nombre de pulses avant claquage (jonctions elliptiques, $a = 0,25 \mu\text{m}$; $b = 0,4 \mu\text{m}$).

La comparaison de ces derniers résultats avec ceux obtenus sous tension constante semble montrer que, pour une même amplitude de la tension, des impulsions sont plus stressantes pour la jonction qu'une tension continue. En effet, la durée de vie des jonctions elliptiques est égale à 220 secondes sous une tension constante de 1 V alors qu'elle n'est que de 64,5 secondes pour des impulsions de 5 μ s et de même amplitude.

2.3.4. Analyse microstructurale du claquage

Un intérêt particulier a été porté à l'étude de la corrélation entre le claquage diélectrique et la modification de la microstructure de l'empilement constituant la jonction. Compte tenu de la dégradation irréversible de l'oxyde tunnel, il était attendu des changements des nanostructures magnétiques suite à une sollicitation statique ou dynamique. La Figure A-2-12 compare les sections transverses observées en microscopie électronique à transmission d'une jonction fonctionnelle et de deux jonctions claquées. Alors que les interfaces entre les couches magnétiques et l'oxyde tunnel apparaissent nettes sur la jonction fonctionnelle (Figure A-2-12a), le claquage diélectrique, suite à une sollicitation statique (tension appliquée de 1 V ; durée de vie de 1560 s) (Figure A-2-12b) ou dynamique (tension appliquée de 1 V ; fréquence de 10 kHz ; durée des pulses de 50 μ s ; durée de vie de 2700 s ; temps sous stress de 1350 s) (Figure A-2-12c), s'accompagne d'une profonde dégradation de la microstructure. En effet, après claquage, il n'est plus possible de distinguer les couches constituant l'empilement. On peut envisager que les densités de courant injectées conduisent à un échauffement local de la jonction par effet Joule et activent thermiquement des mécanismes d'électromigration (eux-mêmes accentués sous forte polarisation). Ceci pourrait expliquer la disparition de l'empilement magnétique suite à une interdiffusion "catastrophique" des couches entre elles.

Par ailleurs, il semble que le claquage ait provoqué une déformation mécanique de la jonction, celle-ci se manifestant par une courbure de la partie supérieure de la structure, juste en dessous de la ligne de bits. D'autre part, la comparaison des Figures A-2-12b et A-2-12c semble montrer que, conformément à ce qui a été mentionné précédemment sur le comportement électrique (*cf.* §2.3.3.5.), des impulsions stressent davantage la jonction qu'une tension constante. En effet, si l'on s'en réfère à la courbure sous la ligne de bits, la déformation semble être plus accentuée sur la jonction claquée sous sollicitation dynamique.

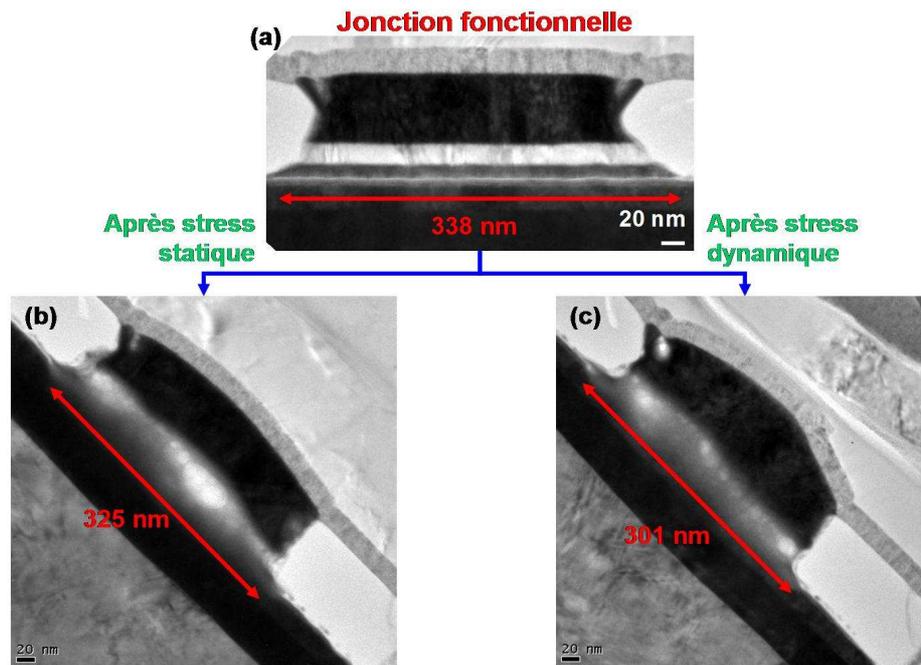


Figure A-2-12 : Sections transverses en microscopie électronique à transmission d'une jonction magnétique fonctionnelle (a) et de jonctions claquées suite à une sollicitation statique (b) ou dynamique (c).

Cette étude par microscopie électronique à transmission a permis de mettre en évidence une corrélation entre la microstructure de l'empilement magnétique et son caractère fonctionnel ou non. Même si les mécanismes de claquage ne peuvent être compris à cette échelle, il apparaît néanmoins que les sollicitations électriques, statiques ou dynamiques, induisent localement des échauffements qui activent thermiquement des mécanismes d'électromigration bien connus dans les interconnexions des circuits intégrés.

2.3.5. Premier bilan et évolution vers une barrière tunnel MgO

Le paragraphe 2.3. a présenté les résultats de tests de fiabilité effectués sur les jonctions magnétiques tunnel à base d'alumine AlO_x . Cette étude a permis de développer, dans un premier temps, la méthodologie et les procédures de test nécessaires à la caractérisation électrique des empilements et à l'analyse de leur fiabilité. Ainsi, l'influence de certains paramètres (forme et surface des jonctions) sur la tenue au claquage a pu être mise en évidence. Cette étude a permis, en outre, de proposer des corrélations entre certains comportements électriques et les caractéristiques microstructurales des empilements constituant la jonction magnétique tunnel.

Une fois encore, ce travail mené sur les jonctions intégrant une barrière AlO_x avait pour objectif de mettre en place et évaluer les procédures permettant d'estimer la fiabilité des oxydes tunnel. Une étude beaucoup plus complète sera présentée dans le paragraphe 2.4. et portera sur les jonctions magnétiques tunnel plus avancées à base de MgO. L'intégration de l'oxyde MgO

correspond à une évolution plus récente des jonctions magnétiques pour mémoires MRAM et permet d'augmenter significativement la magnéto-résistance tunnel.

2.4. Etude des jonctions à base de MgO

La fiabilité de jonctions magnétiques tunnel à base de MgO a été analysée sur un wafer fourni par la société Crocus Technology et embarquant des motifs semblables à ceux décrits précédemment (*cf.* Figure A-2-1). Conformément à ce qui a été développé sur les jonctions à base d' AlO_x , des caractérisations électriques associées à des analyses par microscopie électronique à transmission ont permis d'évaluer la fiabilité et l'impact des sollicitations électriques sur la microstructure des empilements.

2.4.1. Architecture des jonctions

Les jonctions étudiées étaient constituées d'une barrière tunnel en MgO prise en sandwich entre deux couches ferromagnétiques de CoFeB. La couche libre de NiFe_{19} , placée au-dessus de la couche $\text{CoFe}_{22}\text{B}_{12}$ de stockage, était couplée à une couche antiferromagnétique d'IrMn de faible température de blocage T_B . La couche de référence était, quant à elle, constituée d'une structure SAF $\text{CoFe}_{20}\text{B}_{20}/\text{Ru}/\text{CoFe}_{30}$ (*cf.* chapitre 1, partie A) couplée à une couche antiferromagnétique de PtMn_{64} de grande température de blocage (Figure A-2-13a). La barrière en MgO a été obtenue par oxydation plasma d'une couche métallique de magnésium de 1,1 nm d'épaisseur (*cf.* § 2.3.1.2). Les électrodes situées aux extrémités de l'empilement étaient en tantale.

Comme pour les jonctions à base d' AlO_x , chaque motif photo-répété sur le wafer était constitué de 81 structures de test, chacune d'elle comportant 5 jonctions magnétiques tunnel identiques. Les motifs sont semblables à ceux présentés précédemment (*cf.* Tableau A-2-1). La Figure A-2-13b présente une lame MET préparée par FIB : on peut y distinguer 5 jonctions magnétiques tunnel circulaires. La section transverse MET de la Figure A-2-13c présente l'architecture d'une jonction fonctionnelle constituée des deux lignes conductrices (word line et bit line) et des deux couches de stockage et de référence. L'étude précise de l'oxyde tunnel à un grandissement supérieur (imagerie MET à haute résolution et transformées de Fourier associées, Figure A-2-13d) a permis de montrer que l'oxyde de magnésium était cristallisé et texturé dans la direction [001] favorable à une MRT élevée. Son épaisseur moyenne était de 1,2 nm, avec des interfaces peu rugueuses.

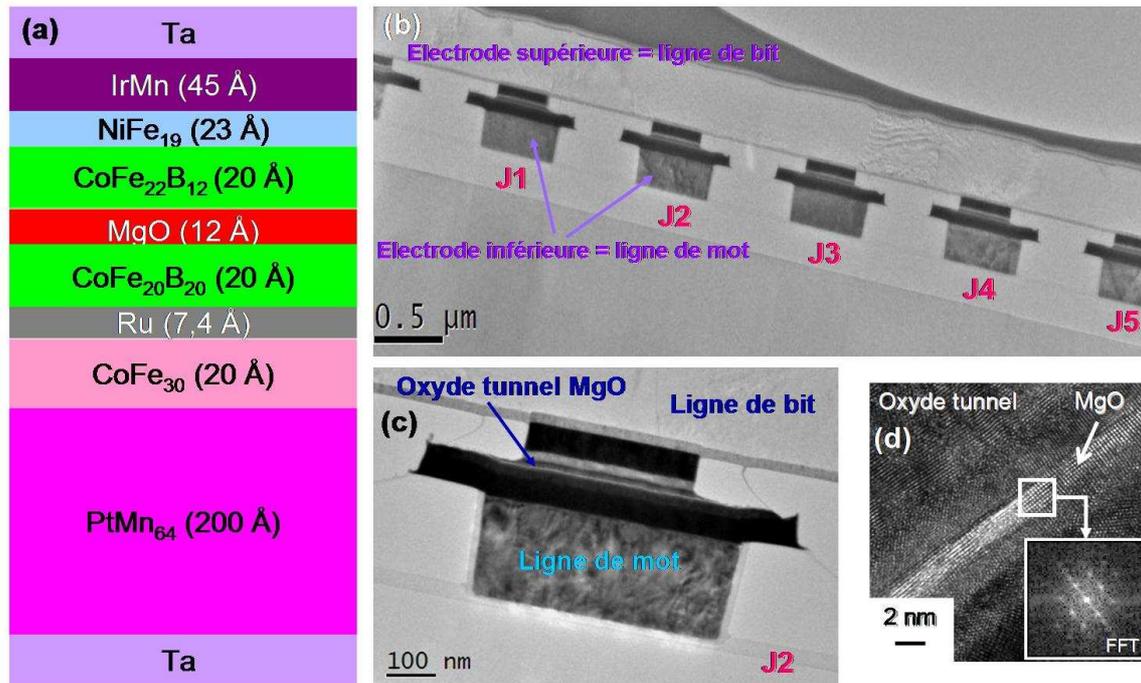


Figure A-2-13 : (a) Schéma de l'empilement des jonctions TA-MRAM intégrant une barrière tunnel en MgO. (b) Lame MET préparée par FIB et présentant les 5 jonctions magnétiques tunnel. (c) Section transverse MET présentant l'architecture d'une jonction fonctionnelle. (d) Imagerie MET haute résolution et transformée de Fourier locale démontrant le caractère cristallin de l'oxyde tunnel MgO.

2.4.2. Localisation d'une jonction claquée par OBIRCH

Comme nous l'avons déjà vu dans le cas des jonctions magnétiques tunnel à base d'AlO_x, le claquage d'un dispositif se traduit par une augmentation soudaine du courant ou à une diminution brutale de la résistance. Afin de vérifier la localisation de la jonction claquée, la technique OBIRCH, sensible aux variations spatiales de courant, a été utilisée (cf. §2.2.1.2.).

Les images OBIRCH obtenues dans le cas des jonctions magnétiques sont présentées sur la Figure A-2-14. Une cartographie de courant a tout d'abord été enregistrée sur une jonction fonctionnelle puis superposée à l'image optique. La tension appliquée était faible (100 mV) afin de ne pas dégrader la structure. Le courant mesuré était de 44 µA, la résistance étant donc égale à 2 270 Ω. La superposition des images précise la localisation de la jonction mesurée (point rouge sur la Figure A-2-14a), la couleur rouge indiquant une variation de courant négative. Une rampe linéaire en tension a ensuite été appliquée jusqu'à 1,5 V afin de claquage la jonction. Pour une tension légèrement supérieure à 1,1 V, le claquage a été observé, celui-ci se manifestant par une augmentation soudaine du courant. Une image OBIRCH de la jonction claquée a ensuite été acquise, le courant mesuré étant alors de 1,4 mA (soit une résistance égale à 70 Ω). La couleur verte observée sur la Figure A-2-14b indique que, cette fois, la variation de courant était positive.

La superposition avec l'image optique fait apparaître deux chemins conducteurs allant des plots de connexion à la jonction testée.

Ainsi, la technique OBIRCH a permis de corréler très directement l'augmentation du courant sur la caractéristique I(V) à l'apparition d'une zone défailante sur la structure de test analysée. Même si cette observation n'a rien de "révolutionnaire", elle permet toutefois de démontrer qu'une jonction défailante peut être localisée très précisément par une technique optique telle que l'OBIRCH.

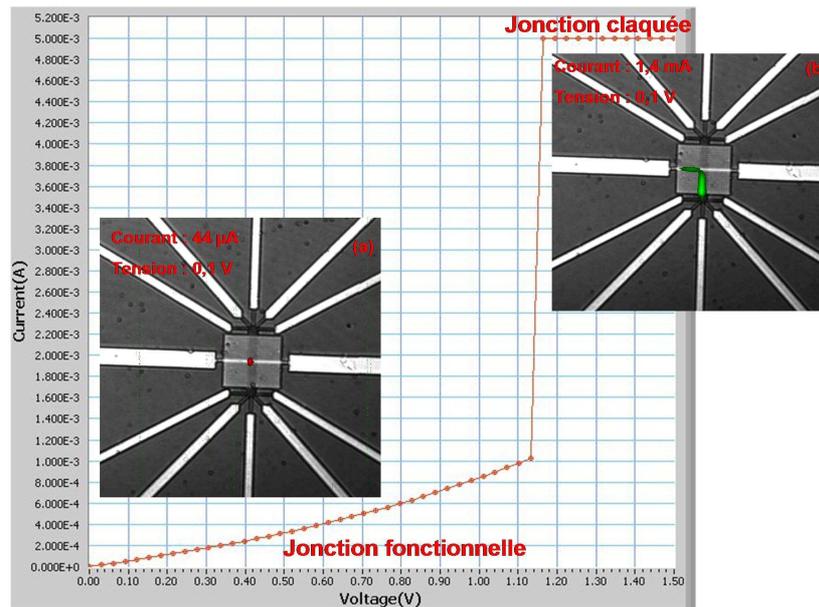


Figure A-2-14 : Localisation par la technique OBIRCH de la jonction adressée (a) puis de la zone de claquage (b). En dessous des images, caractéristique I(V) montrant le claquage à une tension de 1,15 V.

2.4.3. Caractérisation électrique

2.4.3.1. Utilisation d'outils statistiques

A la fin du chapitre 1 de la partie A, nous avons présenté l'évolution typique du taux de défaillance pour un système, en fonction du temps de fonctionnement sous des contraintes données. La Figure A-1-18 présentait la courbe dite "en baignoire" qui fait apparaître trois types de défaillances distinctes en fonction du temps : défaillance précoce liée aux procédés de fabrication ; défaillance aléatoire indépendante du temps d'utilisation ; défaillance d'usure correspondant au vieillissement du produit.

Dans le cas des jonctions magnétiques tunnel, des études statistiques des durées de vie ou des tensions de claquage sont nécessaires pour identifier les différents types de défaillances. Cela requiert, en outre, l'utilisation de modèles permettant d'extraire les paramètres significatifs des

données statistiques collectées. Il existe de nombreuses lois de défaillance permettant de décrire la durée de vie d'un système ou d'un composant.

Parmi elles, le modèle de Weibull, fréquemment utilisé en fiabilité, permet d'estimer la probabilité de défaillance $F(t)$ définie par :

$$F(t) = 1 - \exp(-t/\eta)^\beta$$

avec t le temps de service sous sollicitation ; η l'ordonnée à l'origine permettant d'obtenir le temps au bout duquel 63% des jonctions ont claqué (noté $t_{63\%}$ dans la suite) ; β le paramètre caractérisant le mode de vieillissement :

$\beta < 1 \rightarrow$ défaillance précoce

$\beta = 1 \rightarrow$ défaillance aléatoire

$\beta > 1 \rightarrow$ défaillance d'usure

Ce modèle semble être le plus adapté à l'interprétation des modes de défaillance observés dans un grand nombre de composants. Ainsi pour l'étude statistique des jonctions magnétiques tunnel à base de MgO, nous utiliserons dans la suite les lois de distribution de Weibull.

La Figure A-2-15 présente un exemple de distribution de Weibull. Des stress à tension constante ont été effectués sur 16 jonctions afin d'évaluer leur durée de vie. Chaque temps de claquage obtenu a été associé à la probabilité de défaillance. Ainsi grâce à la représentation de Weibull, $\text{Ln}(-\text{Ln}(1-P)) = f(\text{Ln}(t))$, (avec P la probabilité cumulée et t le temps de claquage de chaque jonction testée), il est possible de déterminer les paramètres β et η qui correspondent respectivement au coefficient directeur de la droite et à l'ordonnée à l'origine. Grâce à β et η , il est possible d'évaluer le $t_{63\%}$ qui correspond au temps au bout duquel 63% des jonctions testées ont claqué. Dans le cas d'études statistiques concernant l'évaluation des tensions de claquage, la distribution de Weibull permet d'obtenir $V_{63\%}$ correspondant à la tension pour laquelle 63% des jonctions claquent.

De plus, les distributions de Weibull permettent d'identifier le mode de claquage dans un oxyde. Ces modes sont classés selon 3 catégories [Degraeve, 2006] :

- Mode de défaillance précoce : les oxydes présentant ce type de défauts sont claqués avant le test de fiabilité lui-même. Ce mode de défaillance est ainsi identifié dès le temps zéro. Le pourcentage de défauts précoces varie avec la maturité des procédés de fabrication.
- Mode de défaillance causé par des défauts localisés dans l'oxyde et induits par le procédé de fabrication (défauts extrinsèques), se traduisant par une pente faible sur la distribution (pouvant augmenter selon la criticité des défauts). Dans ce cas, le coefficient β est proche de 1 ($\beta < 1$).

- Mode de défaillance lié à des claquages intrinsèques se produisant durant la période de défaillance d'usure de l'oxyde et caractérisé par une pente importante sur la distribution de Weibull ($\beta > 1$) (Figure A-2-15).

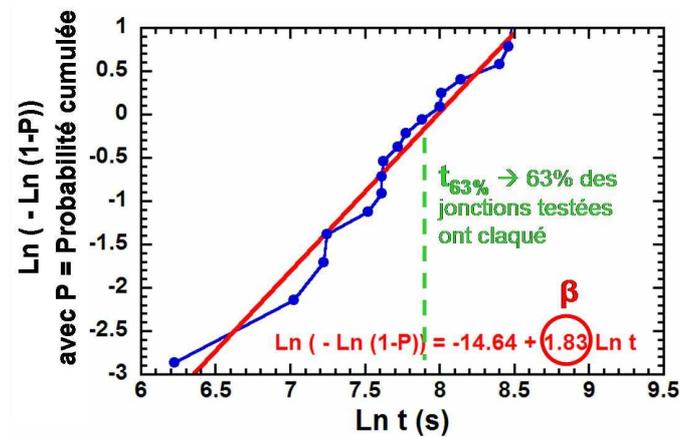


Figure A-2-15 : Exemple de représentation de Weibull permettant d'accéder aux paramètres η et β ainsi qu'à la valeur $t_{63\%}$ correspondant au temps au bout duquel 63% des jonctions ont claqué.

Dans les paragraphes suivants, nous ne considérerons que les distributions extrinsèques et intrinsèques des jonctions magnétiques tunnel à base de MgO, toutes les jonctions présentant une défaillance précoce (*i.e.* jonctions non fonctionnelles avant le test) ayant été écartées de l'analyse.

2.4.3.2. Estimation des tensions de claquage

Une première étude a été menée sur des jonctions circulaires de $0,25 \mu\text{m}$ de diamètre. Deux architectures de jonctions magnétiques tunnel étaient proposées (Figure A-2-16) : la première, appelée PP (Point-to-Point) correspond à une structure dans laquelle les électrodes inférieure et supérieure sont empilées l'une sur l'autre ; dans la seconde architecture, notée PL (Point-to-Line), le contact de l'électrode inférieure est déporté et assuré par une ligne métallique (ou "strap") courant sous la jonction. Ces deux types d'architectures existent sous la forme de réseaux denses (notés HD, High Density) ou peu denses (notés LD, Low Density).

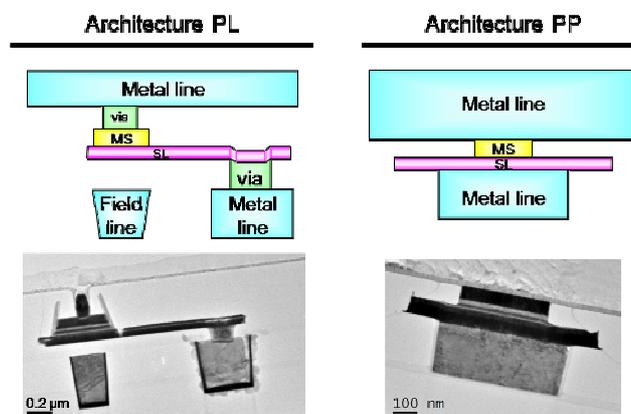


Figure A-2-16 : Principes et sections transverses MET des architectures PL et PP de jonctions TA-MRAM.

Des rampes linéaires en tension ont été appliquées aux bornes de ces deux types de jonctions afin d'estimer la tension de claquage. A partir d'une étude statistique (30 jonctions mesurées dans chaque cas) s'appuyant sur une représentation de Weibull (Figures A-2-17), le paramètre $V_{63\%}$ (tension à laquelle 63% des jonctions ont claqué) et la tension au claquage moyenne ont été déterminés (Tableau A-2-5). On constate, tout d'abord, que, pour un même type de réseau, les tensions au claquage moyenne et à 63% sont assez peu différentes. En revanche, les résultats montrent que les jonctions circulaires de type HDPP ont une tension au claquage significativement supérieure à celle des jonctions HDPL. Cet écart peut être attribué aux étapes technologiques de fabrication qui diffèrent selon les architectures PP et PL. En effet, l'électrode inférieure déportée dans l'architecture PL nécessite des étapes de gravure supplémentaires, augmentant ainsi la probabilité de création de défauts. Il est à noter que pour les jonctions HDPP, la forme particulière de la distribution de Weibull est due à un pas en tension trop grand lors des rampes en marches d'escalier, ceci ne permettant pas de déterminer à mieux que 50 mV la tension au claquage.

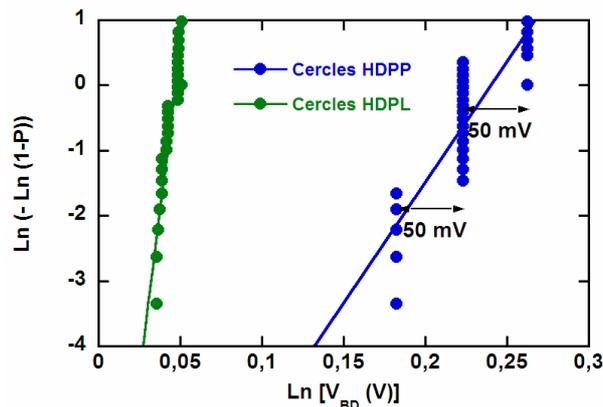


Figure A-2-17 : Distribution de Weibull des tensions de claquage mesurées sur des cercles HDPP et HDPL.

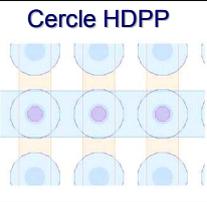
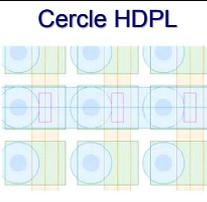
	Cercle HDPP	Cercle HDPL
		
Tension de claquage (63%)	1,27 V	1,05 V
Tension de claquage moyenne	1,25 V	1,03 V

Tableau A-2-5 : Evaluation des tensions au claquage moyenne et à 63% extraites des distributions de Weibull obtenues sur jonctions circulaires dans des architectures PP et PL.

Une seconde étude, s'appuyant sur la même procédure, a été menée afin d'évaluer l'effet de la surface et de la forme des jonctions sur la tension au claquage (architecture PP pour les

carrés et les ellipses ; architectures PL et PP pour les cercles). Le Tableau A-2-6 résume les résultats obtenus. Comme cela avait déjà été observé sur les jonctions à base d'oxyde d'aluminium, la tension au claquage semble diminuer lorsque la surface des jonctions augmente et, comme précédemment, elle est significativement plus faible pour les jonctions carrées que pour les autres motifs. Cela peut s'expliquer, à nouveau, par un périmètre plus important pour les carrés et une sensibilité accrue aux défauts périphériques générés par l'étape de gravure.

Forme des jonctions	Dimensions	Surface	Tension de claquage $V_{63\%}$
Carré (HDPP)	$1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$	$1 \mu\text{m}^2$	0,84 V
Ellipse (HDPP)	$a = 0,25 \mu\text{m} ; b = 0,3 \mu\text{m}$	$0,059 \mu\text{m}^2$	1,1 V
	$a = 0,25 \mu\text{m} ; b = 0,45 \mu\text{m}$	$0,088 \mu\text{m}^2$	1,04 V
Cercle (HDPP)	$D = 0,25 \mu\text{m}$	$0,049 \mu\text{m}^2$	1,27 V
Cercle (HDPL)	$D = 0,25 \mu\text{m}$	$0,049 \mu\text{m}^2$	1,05 V

Tableau A-2-6 : Evaluation de la tension au claquage $V_{63\%}$ (extraite des distributions de Weibull) de jonctions de formes et de surfaces différentes.

Comme dans le cas des jonctions intégrant une barrière AlO_x , cette première étude a donné l'ordre de grandeur des tensions au claquage des différents motifs. Cela a permis, dans une seconde phase, d'ajuster le niveau de tension appliqué lors de sollicitations statiques puis dynamiques.

2.4.3.3. Sollicitation statique à température ambiante

Une première étude a été menée afin d'estimer la durée de vie des jonctions circulaires de $0,25 \mu\text{m}$ de diamètre (réseaux de jonctions HDPP et HPPL) sous sollicitation statique de niveau variable (tensions continues égales à 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1 et 1,1 V). Les mesures ont été effectuées à température ambiante et le temps au claquage $t_{63\%}$ (Tableau A-2-7) a été extrait des différentes distributions de Weibull (cercles HDPP sur la Figure A-2-18a et cercles HDPL sur la Figure A-2-18b). Pour ces représentations, il a été choisi de fixer le coefficient β à une valeur permettant un ajustement satisfaisant des distributions. Les coefficients β ont été fixés respectivement à 1,7 et 0,8 pour les cercles HDPP et HDPL. Comme attendu, le temps au claquage diminue lorsque la tension appliquée augmente, cette tendance étant très visible sur les jonctions HDPP. Par ailleurs, comme précédemment (*cf.* §2.4.3.2.), on constate que, pour un même niveau de sollicitation, la durée de vie des jonctions HDPL est plus courte que celle des jonctions HDPP. Cette

observation est en très bon accord avec la tension au claquage plus faible mesurée sur les jonctions HDPL. Cela signifie que pour une même tension appliquée, les jonctions HDPP ont une meilleure résistance au claquage et par voie de conséquence une durée de vie plus grande. Une fois encore, l'origine de cette différence de comportement peut être reliée aux étapes technologiques d'intégration.

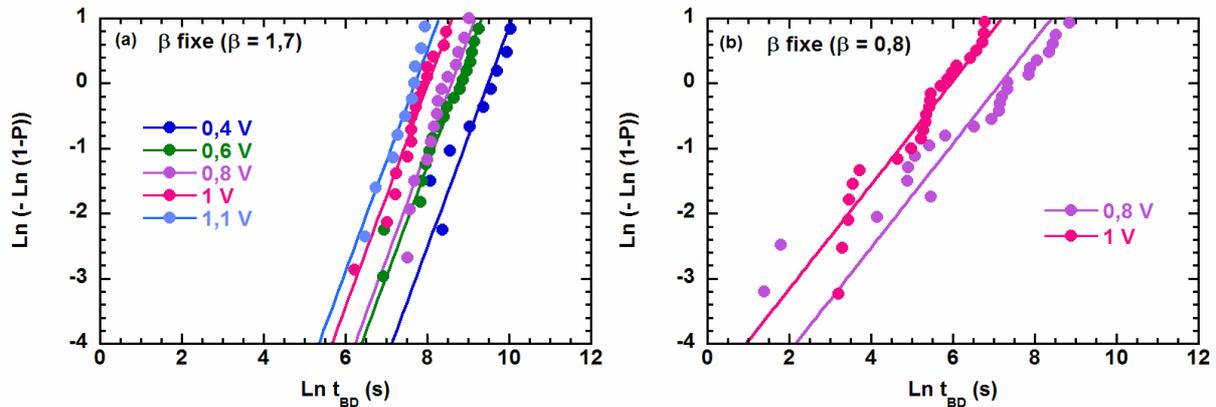


Figure A-2-18 : Distribution de Weibull des temps au claquage sous diverses sollicitations statiques appliquées à des jonctions circulaires HDPP (a) et HDPL (b).

Le Tableau A-2-7 synthétise les temps au claquage ($t_{63\%}$) extraits des distributions de Weibull dans le cas où le coefficient β est ajusté ou fixé pour les motifs HDPP et HDPL. Les valeurs des coefficients β ajustés permettent d'appuyer l'hypothèse expliquant l'origine de la différence de comportement entre les motifs. En effet, dans le cas des jonctions HDPP, les paramètres β sont toujours supérieurs à 1, quelle que soit la tension appliquée, ceci traduisant des défaillances d'usure (défauts intrinsèques) correspondant au vieillissement de la jonction sous sollicitation. En revanche, dans le cas des motifs HDPL, le coefficient β est toujours inférieur à 1, cela traduisant l'existence de défauts extrinsèques liés à un manque de maturité des procédés de fabrication conduisant à une défaillance prématurée.

Forme des jonctions	$t_{63\%}$ à 0,4 V	$t_{63\%}$ à 0,6 V	$t_{63\%}$ à 0,8 V	$t_{63\%}$ à 1 V	$t_{63\%}$ à 1,1 V
Cercle (HDPP) β ajusté	14 651 s $\beta = 1,3$	6568 s $\beta = 1,5$	4972 s $\beta = 2,2$	2934 s $\beta = 1,8$	2100 s $\beta = 2,1$
Cercle (HDPP) β fixé à 1,7	22 235 s	10 180 s	8595 s	4720 s	3369 s

Cercle (HDPL) β ajusté	-	-	1757 s $\beta = 0,7$	350 s $\beta = 0,9$	-
Cercle (HDPL) β fixé à 0,8	-	-	1262 s	376 s	-

Tableau A-2-7 : Temps au claquage $t_{63\%}$ et coefficient β déduits des distributions de Weibull obtenues sur des jonctions circulaires placées sous différents niveaux de sollicitation statique.

Comme cela a déjà été mentionné, on constate, à partir des résultats obtenus sur les jonctions HDPP, que le temps au claquage diminue lorsque la tension appliquée augmente. Afin d'expliquer ce comportement, il est possible de considérer différents modèles déjà proposés pour l'oxyde SiO_2 d'épaisseur tunnel. On distingue en particulier les modes intrinsèque et extrinsèque [Degraeve, 1996 ; McPherson, 1998]. Le mode intrinsèque est correctement décrit en utilisant une loi d'accélération proportionnelle au champ électrique (modèle en "E"), tandis que le mode extrinsèque peut être décrit par une loi inversement proportionnelle au champ électrique (modèle en "1/E"). Dans une première phase exploratoire de la fiabilité de ces jonctions magnétiques, nous n'avons pas opté *a priori* pour l'un ou l'autre de ces deux modèles. Il était donc possible de considérer un temps au claquage proportionnel à $\exp(\gamma \times 1/V)$ pour le modèle en "1/E" ou à $\exp(-\gamma \times V)$ pour le modèle en "E". Dans les deux cas, γ est le facteur d'accélération (exprimé en V et V^{-1} respectivement) et V la tension appliquée exprimée en V .

La Figure A-2-19 compare l'ajustement, par ces deux modèles, du logarithme du temps au claquage $t_{63\%}$ de jonctions circulaires HDPP : il semble que le modèle en "E" (Figure A-2-19a) rende sensiblement mieux compte de l'évolution des temps au claquage (Figure A-2-19b). Les valeurs de $t_{63\%}$ utilisées dans ces représentations ont été extraites de la distribution de Weibull pour laquelle le coefficient β a été fixé à 1,7. Le meilleur ajustement par une loi en "E" avec un facteur d'accélération γ égal à $2,6 \text{ V}^{-1}$ semble indiquer une prédominance de défauts intrinsèques sur la fiabilité des jonctions, cette interprétation étant cohérente avec des coefficients β nettement supérieurs à 1 (Tableau A-2-7). Il est à noter que ce modèle est celui choisi par Khan *et al.* pour interpréter le claquage diélectrique de jonctions magnétiques tunnel CoFeB/MgO/CoFeB [Khan, 2008]. D'autre part, le facteur d'accélération extrait dans ce travail est en bon accord avec celui obtenu ($2,15 \text{ V}^{-1}$) par Yoshida *et al.* lors d'études menées sur des jonctions CoFeB/MgO/CoFeB [Yoshida, 2006]. Ainsi, même si le modèle en "1/E" ne peut pas être définitivement écarté, il semble que le modèle en "E" rende mieux compte de la fiabilité des jonctions magnétiques circulaires HDPP.

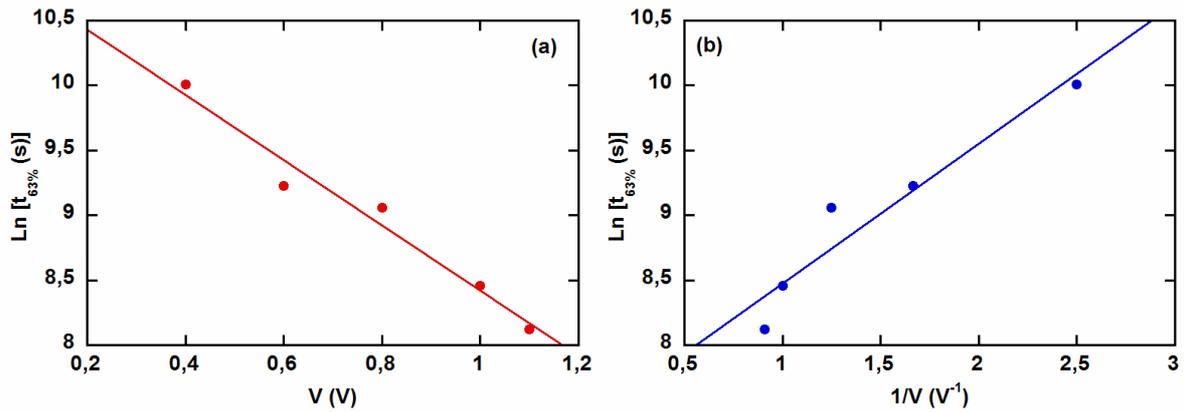


Figure A-2-19 : Evolution du temps au claquage $t_{63\%}$ en fonction de la tension continue appliquée (a) ou de son inverse (b). Mesures effectuées, à température ambiante, sur des jonctions circulaires HDPP.

Une étude complémentaire a été menée afin d’appréhender l’effet de la forme et de la surface des jonctions sur le temps au claquage sous sollicitation statique (à température ambiante). Le temps au claquage $t_{63\%}$ et le coefficient β extraits des distributions de Weibull (Figure A-2-20) obtenues sur différents types de jonctions sont regroupés dans le Tableau A-2-8.

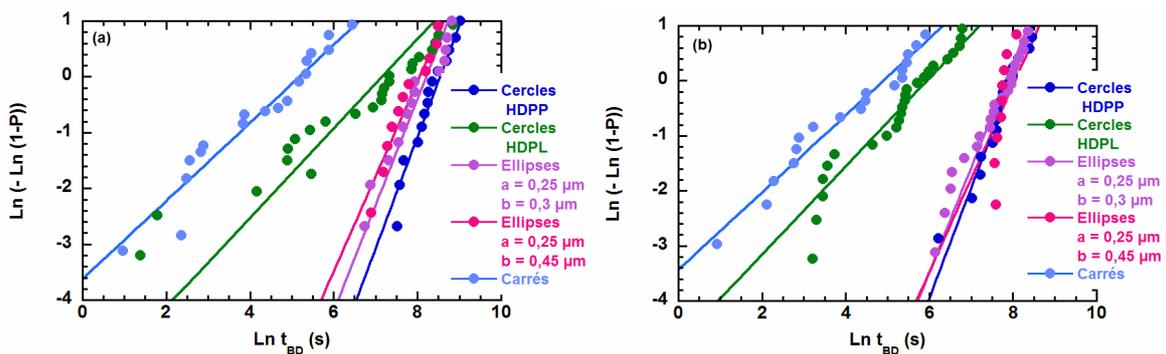


Figure A-2-20 : Distribution de Weibull des temps au claquage mesurés, sous sollicitation statique, sur des jonctions de formes et de surfaces différentes : tension appliquée de +0,8 V (a) ou +1 V (b).

A l’instar de ce qui a été observé précédemment, les jonctions carrées de grande surface présentent un temps au claquage très court. On constate également que le coefficient β est inférieur à 1, cela traduisant l’existence de défauts extrinsèques pouvant expliquer une défaillance prématurée. Il ressort également que le temps au claquage diminue lorsque la surface des jonctions augmente. La Figure A-2-21 présente l’évolution du temps $t_{63\%}$ en fonction de l’inverse de la surface de jonctions de différentes formes (architecture PP), le cas des jonctions HDPL ayant été mis de côté pour les raisons invoquées précédemment. Une fois encore, il peut être proposé que la probabilité de présence d’un défaut est d’autant plus forte que la surface est grande. D’autre part, la Figure A-2-21 montre qu’à surface constante le temps au claquage est d’autant plus court que la tension appliquée est élevée.

Forme des jonctions	Surface	Résistance moyenne	Temps de claquage ($t_{63\%}$) à 0,8 V	Temps de claquage ($t_{63\%}$) à 1 V
Carré (HDPP) ($1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$)	$1 \mu\text{m}^2$	133Ω	177 s $\beta = 0,7$	131 s $\beta = 0,7$
Cercle (HDPP) ($D = 0,25 \mu\text{m}$)	$0,049 \mu\text{m}^2$	$1\,361 \Omega$	5049 s $\beta = 2$	2866 s $\beta = 2$
Cercle (HDPL) ($D = 0,25 \mu\text{m}$)	$0,049 \mu\text{m}^2$	$1\,192 \Omega$	1262 s $\beta = 0,8$	376 s $\beta = 0,8$
Ellipse (HDPP) ($a = 0,25 \mu\text{m}$; $b = 0,3 \mu\text{m}$)	$0,059 \mu\text{m}^2$	$3\,147 \Omega$	3629 s $\beta = 1,9$	2486 s $\beta = 1,9$
Ellipse (HDPP) ($a = 0,25 \mu\text{m}$; $b = 0,45 \mu\text{m}$)	$0,088 \mu\text{m}^2$	$1\,494 \Omega$	3095 s $\beta = 1,7$	3077 s $\beta = 1,7$

Tableau A-2-8 : Influence de la forme et de la surface des jonctions sur le temps au claquage $t_{63\%}$ et le paramètre β extraits des distributions de Weibull obtenues lors de l'application d'une tension constante.

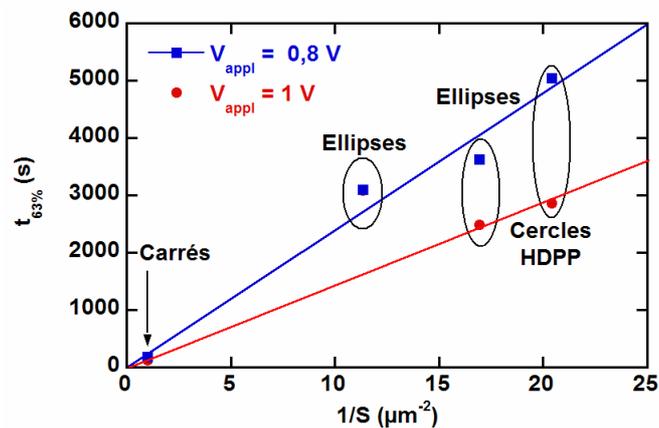


Figure A-2-21 : Evolution du temps au claquage $t_{63\%}$ en fonction de l'inverse de la surface de jonctions de différentes formes (architecture PP). Les mesures ont été effectuées à température ambiante.

Une dernière étude a été menée sur des jonctions circulaires HDPP afin de mettre en évidence un éventuel effet de la polarité de la tension appliquée sur la durée de vie. Ainsi, des tensions constantes égales à +0,4 V et -0,4 V ont été appliquées sur les dispositifs jusqu'au claquage. Le Tableau A-2-9 donne le temps au claquage $t_{63\%}$ et le coefficient β extraits des distributions de Weibull représentées sur la Figure A-2-22.

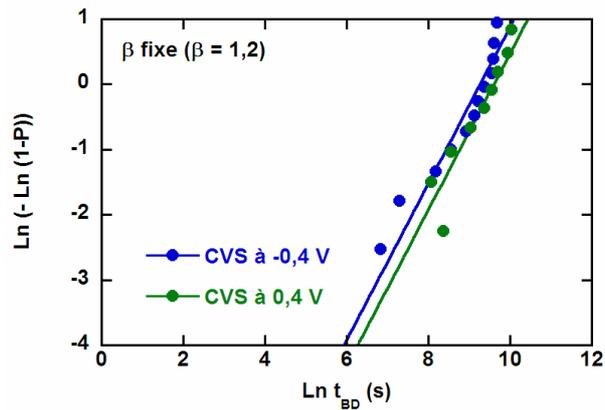


Figure A-2-22 : Distribution de Weibull des temps au claquage mesurés, sous sollicitation statique de $\pm 0,4$ V, sur des jonctions circulaires HDPP.

On note de manière assez nette que le temps au claquage est plus court lorsque la tension appliquée a une polarité négative, les coefficients β ayant été fixés à 1,2. Cette différence de comportement peut être attribuée à une dissymétrie de l'empilement magnétique constituant la jonction. Cette dissymétrie provient, à la fois, de la nature des couches placées de part et d'autre de la barrière tunnel mais aussi des densités de défauts aux interfaces entre l'oxyde MgO et les couches ferromagnétiques (défauts extrinsèques) [Yuasa, 2004]. Il peut aussi être envisagé que la mise sous sollicitation électrique statique induise une électromigration de certains éléments et modifient ainsi la qualité des interfaces (défauts intrinsèques). En résumé, cette étude permet, une nouvelle fois, de mettre en évidence l'importance de la maîtrise des procédés de fabrication et notamment l'obtention de la barrière tunnel.

	CVS à $-0,4$ V	CVS à $+0,4$ V
Temps de claquage (63%)	10 430 s	14 605 s
β (fixé)	1,2	

Tableau A-2-9 : Temps au claquage $t_{63\%}$ et coefficient β dépendants de la polarité de la tension appliquée aux jonctions circulaires (architecture PP).

2.4.3.4. Sollicitation statique à différentes températures

Afin d'évaluer l'effet de la température sur la durée de vie des jonctions, une sollicitation statique a été appliquée à 25, 35, 50, 75 et 100°C sur des motifs circulaires HDPP de 0,25 μm de diamètre. La Figure A-2-23 présente les distributions de Weibull obtenues à différentes températures lors de l'application d'une tension continue égale à +0,8 V (Figure A-2-23a) ou à +1 V (Figure A-2-23b). S'agissant de jonctions de même nature, il a été choisi de fixer le coefficient β à une valeur permettant un ajustement satisfaisant des distributions obtenues sous une même sollicitation. Les coefficients β ont été fixés respectivement à 1,4 et 1,7 pour les

sollicitations à +0,8 et +1 V. Ces valeurs sont bon accord avec celle utilisée (*i.e.* 1,4) par Yoshida *et al.* dans l'étude, en température et sous sollicitation statique, menée sur des jonctions magnétiques tunnel CoFeB/MgO/CoFeB [Yoshida, 2006].

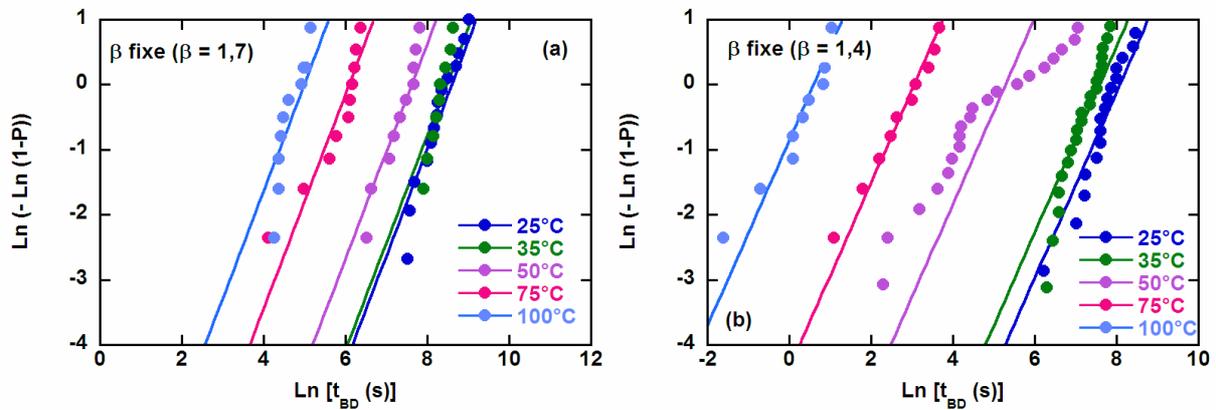


Figure A-2-23 : Distribution de Weibull des temps au claquage après une sollicitation statique appliquée à des jonctions circulaires placées à différentes températures (25, 35, 50, 75 et 100°C) : tension appliquée de 0,8 V (a) et 1 V (b).

Les temps au claquage $t_{63\%}$ ont été extraits des distributions de Weibull obtenues sous différents niveaux de sollicitation et à diverses températures (Tableau A-2-10). De ce tableau ressort une diminution significative du temps au claquage lorsque la température augmente, pour un niveau de sollicitation statique donné. La température apparaît donc comme un facteur accélérant le vieillissement de la jonction. Ce phénomène peut être décrit par une loi d'activation thermique de type Arrhenius [Moazzami, 1989] pour laquelle le temps au claquage est proportionnel à $\exp(E_a/kT)$, E_a représentant l'énergie d'activation du mécanisme.

D'autre part, on constate bien sûr la même tendance que celle observée précédemment, à savoir une diminution du temps au claquage avec l'augmentation du niveau de sollicitation statique. Ce comportement peut être expliqué sur la base du modèle en "E" déjà décrit et utilisé précédemment. Ces résultats indiquent donc de manière très claire que le temps au claquage dépend à la fois du niveau de sollicitation et de la température, ces deux grandeurs externes ayant des effets antagonistes. Un abaissement de la température peut permettre à la jonction de supporter une tension plus élevée. Ainsi, le temps au claquage $t_{63\%}$ peut être *a priori* décrit par une loi du type : $t_0 \times \exp(E_a/kT) \times \exp(-\gamma \times V)$.

Température	25°C	35°C	50°C	75°C	100°C
CVS à 0,8 V ($\beta = 1,7$)	5 330 s	4 716 s	2 015 s	433 s	144 s
CVS à 1 V ($\beta = 1,4$)	3 174 s	1 945 s	193 s	20 s	8 s

CVS à 1,1 V	2 100 s	12 s	-	-	-
-------------	---------	------	---	---	---

Tableau A-2-10: Evolution du temps au claquage $t_{63\%}$ extraits des distributions de Weibull obtenues à différentes températures et pour divers niveaux de sollicitation statique (jonctions circulaires HDPP).

La Figure A-2-24 reprend les résultats du Tableau A-2-10 en présentant l'évolution du logarithme du temps au claquage $t_{63\%}$ en fonction de l'inverse de la température (Figure A-2-24a) ou de la tension continue appliquée (Figure A-2-24b). La représentation de la Figure A-2-24a permet de déterminer l'énergie d'activation qui correspond au coefficient directeur des droites. Les tests de fiabilité effectués à 0,8 et 1 V permettent d'obtenir des énergies d'activation de 0,49 et 0,83 eV respectivement. Ces valeurs sont assez comparables à celle trouvée par Yoshida *et al.* (*i.e.* 0,72 eV) pour des barrières MgO intégrés dans des empilements semblables aux nôtres [Yoshida, 2006]. Il est important de noter que lors des tests à 1,1 V, le temps au claquage déterminé à 35°C était très faible (Figure A-2-24a), l'énergie d'activation correspondante (> 4 eV) n'étant pas du tout comparable à celles déterminées précédemment. Cela peut être attribué à des effets thermiques importants apparaissant à des niveaux de sollicitation élevés. En effet, plus la tension continue appliquée est élevée, plus l'échauffement local de la jonction est grand. Prejbeanu *et al.* ont estimé qu'une tension appliquée de 1,2 V porte la jonction à une température locale de l'ordre de 130°C [Prejbeanu, 2007]. Toute la difficulté réside alors dans la séparation des contributions associées soit à la température externe, soit à la puissance thermique dissipée dans la jonction lorsque la tension continue est appliquée. Cela peut expliquer qu'à 35°C sous une tension continue de 1,1 V, il y ait une très forte accélération du vieillissement de la jonction. Conformément à ce qui a été discuté précédemment (*cf.* §2.4.3.3.), le logarithme du temps au claquage $t_{63\%}$ a aussi été représenté en fonction de la tension appliquée (modèle en "E"). La Figure A-2-24b montre que le facteur d'accélération γ (*i.e.* pente de la droite) augmente avec la température. Cela montre qu'il est difficile de séparer, dans le modèle de claquage, les mécanismes liés à l'augmentation de la température externe de ceux liés à la sollicitation électrique. Ainsi, un modèle du type $t_0 \times \exp(E_a(\mathbf{V})/kT) \times \exp(-\gamma(\mathbf{T}) \times V)$ s'avère plus réaliste puisqu'il prend en compte l'échauffement induit par l'injection du courant dans la jonction et venant se superposer à la température externe. En réalité, il semble que l'énergie d'activation thermique E_a dépende du niveau de sollicitation électrique et que le facteur d'accélération γ dépende, quant à lui, de la température locale de la jonction. Une façon d'aborder ce problème est de s'appuyer sur une loi donnant l'élévation de température locale induite par l'application de la tension de sollicitation V_{\max} . En considérant que la température réelle de la jonction T_{Jonc} s'écrit $T_{\text{Jonc}} = T_{\text{externe}} + A \times V_{\max}^2$ (A en K/V^2), il est possible de proposer une nouvelle loi d'accélération représentée sur la figure A-2-25 ($A = 50 \text{ K}/\text{V}^2$). Dans ce cas, l'énergie d'activation et le facteur

d'accélération sont supposés constants. Il est possible d'obtenir un ajustement plus satisfaisant de l'ensemble des points associés à des tensions maximales de 0,8 et 1V. De cet ajustement on peut alors extraire une énergie d'activation $E_a = 0,86$ eV pour un coefficient $A = 50$ K/V².

En conclusion, l'écriture assistée thermiquement est difficile à décrire par un modèle physique simple. Un modèle $t_0 \times \exp(E_a(V)/kT) \times \exp(-\gamma(T) \times V)$ pourrait être envisagé mais les résultats présentés sont insuffisants pour proposer une loi de variation de l'énergie d'activation $E_a(V)$ et du facteur d'accélération $\gamma(T)$. Une alternative est l'utilisation d'une loi prenant en compte l'élévation de température induite par l'application d'une tension aux bornes de la jonction.

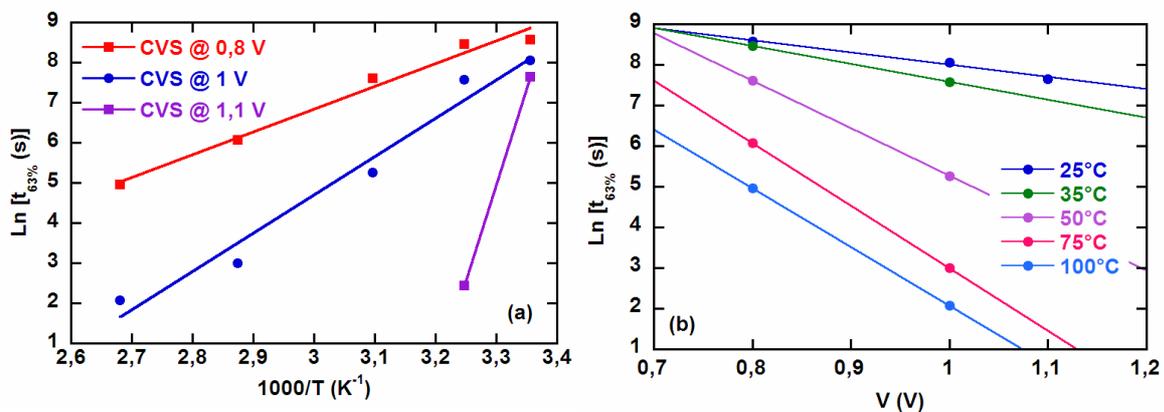


Figure A-2-24 : Logarithme du temps au claquage $t_{63\%}$ en fonction (a) de l'inverse de la température (sous différents niveaux de sollicitation) et (b) de la tension continue appliquée (à différentes températures). Mesures effectuées sur des jonctions circulaires (architecture HDPP).

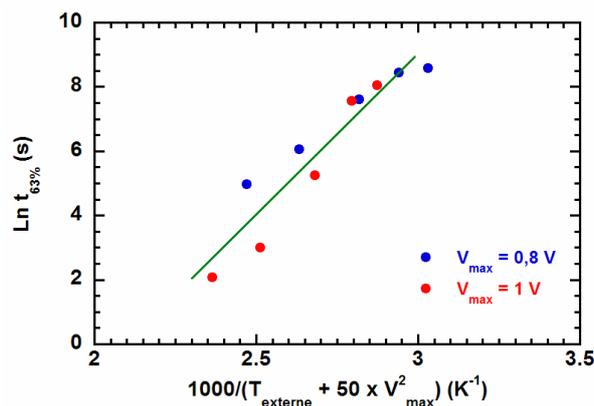


Figure A-2-25 : Représentation d'Arrhenius du temps de claquage en fonction de l'inverse de la température "réelle" estimée de la jonction.

2.4.3.5. Sollicitation dynamique

A l'instar des tests effectués sur les jonctions à base d' AlO_x (cf. §2.3.3.5.), des impulsions de tension ont été appliquées sur des jonctions circulaires HDPP (diamètre de $0,25 \mu\text{m}$) afin d'appréhender leur fiabilité sous sollicitation dynamique.

Dans un premier temps, des impulsions de 1 V d'amplitude et d'une durée de 100 ou 500 ns ont été appliquées afin d'estimer le nombre de pulses ou le temps au claquage. La Figure A-2-26 présente les distributions de Weibull des temps au claquage mesurés (*i.e.* temps sous sollicitation) sous sollicitation dynamique (avec deux durées d'impulsions) ou statique (tension continue de même amplitude). Les trois distributions ont été ajustées avec le même coefficient $\beta = 1,8$. Le temps au claquage $t_{63\%}$ a été estimé à 11 920 s et 10 950 s pour des pulses de 100 et 500 ns respectivement. Ces temps tiennent compte de la durée de l'impulsion et du temps de relaxation entre deux pulses consécutifs. Si on ne considère que le temps sous sollicitation, le temps au claquage $t_{63\%}$ est alors de 5 960 s et 5 475 s pour des impulsions de 100 et 500 ns respectivement. Il ressort de ces mesures que l'application d'impulsions courtes permet d'allonger la durée de vie de la jonction. Une meilleure tenue au claquage sous des impulsions courtes a déjà été reportée dans des barrières épaisses de SiO_2 . Cette évolution de la durée de vie a été attribuée à la compétition entre la création de pièges de charges et la relaxation des charges piégées [Degraeve, 1996].

La comparaison des distributions de Weibull obtenues sous sollicitation dynamique d'une part et sous une tension continue de 1 V d'autre part (cf. Figure A-2-23b) montre de manière très nette que des impulsions courtes sont moins stressantes pour la jonction qu'une tension continue de même amplitude (contrairement à ce qui a été montré sur des jonctions à base d' AlO_x). En effet, la durée de vie des jonctions est significativement réduite (*i.e.* 3 175 s) sous polarisation continue de 1 V (Figure A-2-26). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus récemment par Hérault *et al.* [Hérault, 2008] qui ont étudié le claquage de jonctions tunnel à base de MgO de forme elliptique suite à l'application d'impulsions de 10 ns à 1 s. Deux régimes ont été observés de part et d'autre d'une durée d'impulsion critique de 100 ns. Ces auteurs ont montré que la durée de vie de la barrière est allongée pour des impulsions de largeur temporelle inférieure à 100 ns.

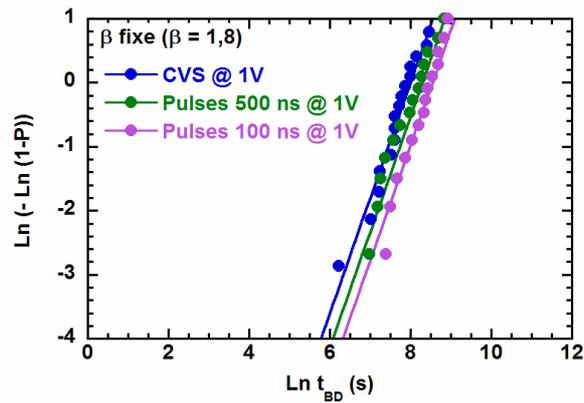


Figure A-2-26 : Distributions de Weibull des temps au claquage mesurés sous sollicitation dynamique (impulsions de 1 V d’amplitude et de 100 ou 500 ns de durée) ou statique (tension continue de 1 V). Les tests ont été effectués sur des jonctions circulaires HDPP.

En s’inspirant des études préliminaires menées sur les barrières AlO_x , plusieurs séries de mesures complémentaires ont été effectuées en modifiant, soit l’amplitude des impulsions, soit le temps entre deux impulsions successives. Toutes les distributions de Weibull correspondantes sont présentées sur la Figure A-2-27 et les performances en fiabilité sont regroupées dans le Tableau A-2-11.

Tout d’abord, pour des impulsions de 500 ns séparées de 500 ns (*i.e.* fréquence de 1 MHz), il n’est pas surprenant de constater que le temps au claquage $t_{63\%}$ diminue lorsque l’amplitude des pulses augmente (Figure A-2-27a) : $t_{63\%}$ varie de quelques secondes à 1,5 V à plus de 12 000 s à 1 V. Il est toutefois important de souligner qu’il est possible d’appliquer, pendant un temps relativement long, des impulsions courtes d’amplitude égale voire supérieure à la tension au claquage $V_{63\%}$ précédemment estimée à environ 1,3 V (*cf.* §2.4.3.2.). Cela semble confirmer qu’une tension pulsée est moins stressante pour la barrière tunnel qu’une tension continue.

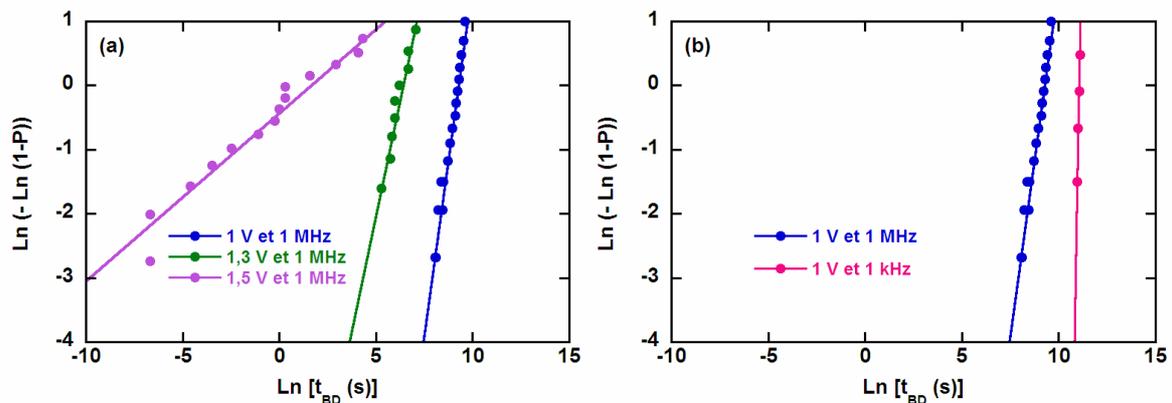


Figure A-2-27 : Distributions de Weibull des temps au claquage mesurés sous sollicitation dynamique : (a) impulsions de 500 ns, d’amplitude variable (1, 1,3 et 1,5 V) et séparées de 500 ns. (b) Impulsions de 500 ns, d’amplitude 1 V et séparées de 500 ns (fréquence 1 MHz) ou de 999,5 μs (fréquence 1 kHz). Les tests ont été effectués sur des jonctions circulaires HDPP.

La Figure A-2-27b permet, quant à elle, de mettre en évidence un autre effet lié, cette fois, au temps entre deux impulsions successives. En effet, pour une même largeur d'impulsion (500 ns) et une même amplitude (1 V), la durée de vie des jonctions augmente de façon substantielle lorsque le délai entre deux pulses est plus grand. En augmentant ce délai de 500 ns à 999,5 μ s, le temps au claquage $t_{63\%}$ passe de 12 600 à 63 000 s. Ces mesures semblent donc mettre en évidence des phénomènes de relaxation au sein l'oxyde tunnel en faveur d'une meilleure tenue au claquage.

Fréquence	Durée de l'impulsion	Temps entre deux impulsions	Amplitude du pulse	Temps au claquage ($t_{63\%}$)	Nombre d'impulsions au claquage
1 kHz	500 ns	999,5 μ s	1 V	63 095 s	$6,3 \times 10^7$
1 MHz	500 ns	500 ns	1 V	12 590 s	$1,2 \times 10^{10}$
1 MHz	500 ns	500 ns	1,3 V	560 s	$5,6 \times 10^8$
1 MHz	500 ns	500 ns	1,5 V	2 s	$2,4 \times 10^6$

Tableau A-2-11: Evolution du temps au claquage $t_{63\%}$ ou du nombre d'impulsions au claquage extraits des distributions de Weibull obtenues sous diverses conditions de sollicitation dynamique (jonctions circulaires HDPP).

En résumé, ces mesures sous sollicitation dynamique semble indiquer que la meilleure cyclabilité de l'oxyde tunnel est obtenue avec des impulsions courtes (typiquement inférieures ou égales à 100 ns) et séparées temporellement les unes des autres afin de bénéficier de phénomènes de relaxation. Dans une perspective d'intégration de jonctions tunnel dans une cellule mémoire TA-MRAM, il s'avère donc de première importance de caractériser la forme des impulsions permettant l'échauffement local de la nanostructure magnétique.

2.4.4. Analyse microstructurale du claquage

Comme précédemment pour les jonctions magnétiques intégrant l'alumine comme oxyde tunnel (cf. §2.3.4.), un intérêt particulier a été porté à l'étude de la corrélation entre le claquage diélectrique et la modification de la microstructure de l'empilement et de l'oxyde MgO. Des analyses par microscopie électronique à transmission ont été menées sur une jonction circulaire de 0,25 μ m de diamètre ayant présenté un claquage diélectrique suite à une sollicitation statique de 0,8 V (Figure A-2-28a). La Figure A-2-28b présente la section transverse MET de la jonction après claquage. Comparativement à une jonction fonctionnelle (cf. Figure A-2-13), les modifications microstructurales ne semblent pas évidentes, contrairement aux effets manifestes qui avaient été observés précédemment sur les jonctions à base d' AlO_x (cf. Figure A-2-12b). Seule

L'utilisation d'un grandissement supérieur permet de révéler quelques zones dans lesquelles la couche de MgO semble interrompue, discontinue (zones encadrées sur la Figure A-2-28c). Ces zones sont observées, à la fois, en périphérie de la jonction dans une région de sensibilité accrue suite à la gravure ionique, mais aussi vers le centre de la jonction.

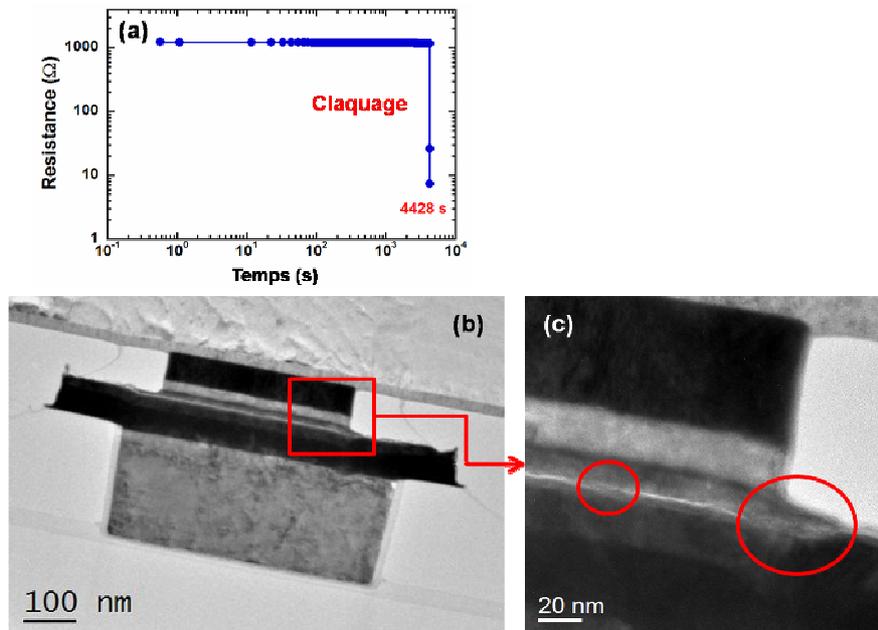


Figure A-2-28 : (a) Caractéristique I(V) mesurée sur une jonction magnétique présentant un claquage diélectrique après 4 428 s sous une sollicitation statique de 0,8 V. (b) et (c) Sections transverses MET de cette jonction après claquage (observations à deux grossissements différents).

2.5. Synthèse générale

Ce second chapitre était centré sur l'analyse de la fiabilité de jonctions magnétiques intégrant une barrière tunnel en AlO_x, puis en MgO. Cette évolution technologique était motivée par l'augmentation de la magnétorésistance tunnel permettant une meilleure discrimination des deux états de résistance de la cellule mémoire. Dans cette étude, nous avons considéré que la fiabilité des jonctions était essentiellement limitée par le claquage de la barrière tunnel, le claquage étant défini comme la perte définitive du caractère diélectrique de l'oxyde tunnel soumis à des sollicitations électriques (statiques, dynamiques) et thermiques. Le temps au claquage t_{BD} (Time-to-Breakdown) correspondant à la durée de vie de la jonction, a été considéré comme le temps nécessaire à la création de chemins de conduction permanents au sein du diélectrique expliquant la perte du caractère isolant.

La méthodologie d'analyse de la fiabilité et les procédures de test ont tout d'abord été

développées et validées sur des jonctions magnétiques tunnel intégrant un oxyde d'aluminium AlO_x , puis transposées à des jonctions plus avancées intégrant un oxyde de magnésium MgO .

Analyse statistique – Distributions de Weibull

Comme cela a été présenté en détail dans le paragraphe 2.4., de nombreuses données ont été accumulées sur les performances en fiabilité de jonctions magnétiques intégrant un oxyde tunnel de MgO soumis à diverses sollicitations électriques. L'extraction de paramètres pertinents de cette quantité de données statistiques s'est appuyée sur une analyse de distributions de Weibull bien adaptées à la description comportementale de la défaillance de composants électroniques sous sollicitations externes.

La dispersion statistique des durées de vie des jonctions est non seulement dépendante de la nature et des conditions de sollicitation, mais aussi de la densité de défauts présents dans l'oxyde tunnel. Appréhender les mécanismes de dégradation de ce dernier revient :

- A caractériser l'intégrité de l'oxyde tunnel (défauts intrinsèques et extrinsèques) ;
- A définir les modèles prédictifs de fiabilité.

Fiabilité des barrières tunnel MgO sous sollicitation électrique statique

Dans une première phase, la fiabilité de jonctions magnétiques de formes, de surfaces et d'architectures différentes a été analysée sous sollicitation statique. Une attention particulière a été portée sur l'effet de la surface et du périmètre des jonctions sur la tenue au claquage mais également sur la comparaison des performances des architectures PP (Point-to-Point) et PL (Point-to-Line) des jonctions circulaires (*cf.* Figure A-2-16). Les principaux résultats sont les suivants :

- Comme attendu, la durée de vie des jonctions diminue lorsque le niveau de sollicitation électrique statique augmente.
- Il ressort de cette étude que la probabilité de défaillance est d'autant plus grande que la surface de la jonction augmente. Il est donc préférable de fabriquer des jonctions de faible surface pour améliorer les performances en fiabilité.
- Le périmètre de la jonction impacte également la fiabilité, la périphérie de la jonction étant une zone rendue plus vulnérable par l'étape de gravure ionique nécessaire à la définition géométrique de la jonction. Au-delà de l'amélioration des procédés de gravure, il s'avère donc préférable de fabriquer des jonctions de faible périmètre.
- La comparaison des architectures PL et PP des jonctions circulaires a permis de mettre en évidence un manque de maturité des procédés de fabrication des jonctions présentant une

architecture à électrode inférieure déportée (*i.e.* PL). Cela a été révélé, à la fois, par la valeur des coefficients β des distributions de Weibull ($\beta < 1$) mais aussi par les faibles performances à la tenue au claquage.

- Sur des jonctions circulaires présentant une architecture PP, il a été montré que le temps au claquage dépend de la polarité de la tension continue appliquée. Ce comportement peut être attribué à une dissymétrie de l'empilement magnétique constituant la jonction, celle-ci provenant, à la fois, de la nature des couches placées de part et d'autre de la barrière tunnel mais aussi des densités de défauts aux interfaces entre l'oxyde MgO et les couches ferromagnétiques.

En résumé, les tests sous sollicitation électrique statique ont montré que les meilleures performances en fiabilité ont été obtenues sur des jonctions circulaires de faibles surface et périmètre et présentant une architecture de type PP.

Fiabilité des barrières tunnel MgO sous sollicitation électrique dynamique

Dans une seconde phase, des impulsions de tension ont été appliquées sur des jonctions circulaires présentant une architecture PP afin d'appréhender leur fiabilité sous sollicitation dynamique. Les principaux résultats sont les suivants :

- La comparaison des distributions de Weibull obtenues sous sollicitation dynamique d'une part et sous une tension continue de même amplitude (*i.e.* 1 V) d'autre part a montré que des impulsions courtes sont moins stressantes pour l'oxyde tunnel qu'une tension continue de même amplitude. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Hérault *et al.* [Hérault, 2008].
- Il a montré qu'il est possible d'appliquer, pendant un temps relativement long, des impulsions courtes d'amplitude égale voire supérieure à la tension au claquage. Cela semble confirmer qu'une tension pulsée est moins stressante pour la barrière tunnel qu'une tension continue.
- Pour des impulsions de 500 ns séparées de 500 ns, il a été confirmé que le temps au claquage diminue lorsque le niveau de sollicitation augmente.
- La variation du temps entre deux impulsions consécutives a permis de mettre en évidence un effet de relaxation, la durée de vie de l'oxyde tunnel étant significativement plus longue lorsque le délai entre deux impulsions augmente. Ces phénomènes de relaxation au sein l'oxyde tunnel semblent donc en faveur d'une meilleure tenue au claquage.

En résumé, les tests sous sollicitation dynamique semble indiquer que la meilleure cyclabilité de l'oxyde tunnel est obtenue avec des impulsions courtes (typiquement inférieures ou

égales à 100 ns) et suffisamment séparées temporellement les unes des autres pour bénéficier de phénomènes de relaxation. Dans une perspective d'intégration de jonctions tunnel dans une cellule mémoire TA-MRAM, il s'avère donc de première importance de caractériser la forme des impulsions permettant l'échauffement local de la nanostructure magnétique.

Vers un modèle de fiabilité des barrières tunnel MgO...

Dans la fiabilité des composants électroniques et en particulier des mémoires, il est de première importance d'établir des modèles prédictifs permettant d'extrapoler les performances. Pour appréhender la durée de vie d'un oxyde en couche ultramince, différents modèles existent et sont basés sur des mécanismes de création de chemins de conduction. De nombreux travaux ont été menés sur le claquage de l'oxyde de silicium SiO_2 en raison de son utilisation massive dans les dispositifs MOS (transistors, mémoires EEPROM et Flash...). Dans le domaine des oxydes tunnel (AlO_x , MgO) intégrés dans des jonctions magnétiques, certains travaux, basés sur le modèle de claquage par injection de trous et reposant sur une conduction Fowler-Nordheim, proposent que le temps au claquage t_{BD} évolue selon une loi en exponentielle de $1/E$ (modèle en " $1/E$ "), E étant le champ électrique à travers l'oxyde [Kumar, 2002 ; Cheung, 2006]. D'autres travaux proposent, en revanche, un modèle de claquage thermochimique suivant une loi de dépendance en exponentielle du champ électrique E (modèle en " E ") [McPherson, 1998 ; McPherson, 2000 ; Kumar, 2002 ; Khan, 2008].

Dans le cas des jonctions CoFeB/MgO/CoFeB étudiées dans ce chapitre, l'association de sollicitations électriques et thermiques a permis une étude préliminaire du modèle de fiabilité. Des tests de fiabilité effectués à différentes températures et sous sollicitation électrique statique variable ont montré de manière très claire que le temps au claquage dépend à la fois du niveau de sollicitation et de la température, ces deux grandeurs ayant des effets antagonistes. Un abaissement de la température peut permettre à la jonction de supporter une tension plus élevée. Un modèle en " E " associé à une loi d'Arrhenius permet de rendre compte du comportement des jonctions. Toutefois, un modèle "simple" du type $t_{\text{BD}} = t_0 \times \exp(E_a/kT) \times \exp(-\gamma \times V)$ n'apparaît pas complètement satisfaisant puisqu'il ne prend pas en compte l'échauffement induit par l'injection d'un courant dans la jonction [Prejbeanu, 2007]. Il est ressorti de cette étude la difficulté de séparer, dans la modélisation du temps au claquage, les effets liés à la sollicitation électrique de ceux liés à la température externe. En réalité, il semble que l'énergie d'activation thermique E_a dépende du niveau de sollicitation électrique et que le facteur d'accélération γ dépende, quant à lui, de la température locale de la jonction. Un modèle du type $t_{\text{BD}} = t_0 \times \exp(E_a(V)/kT) \times \exp(-\gamma(I) \times V)$ semble donc plus réaliste. Malheureusement, les résultats présentés dans ce chapitre

s'avèrent insuffisants pour proposer une loi de variation de l'énergie d'activation $E_a(V)$ et du facteur d'accélération $\gamma(T)$. Une alternative est l'utilisation d'une loi prenant en compte l'élévation de température induite par l'application d'une tension aux bornes de la jonction.

Claquage des barrières tunnel AlO_x et MgO du point de vue microstructural

Comme cela a déjà été précisé, les jonctions intégrant une barrière AlO_x n'ont pas fait l'objet d'une étude approfondie, elles ont permis de proposer et valider des procédures de test. Il n'est donc pas raisonnable de tenter une véritable comparaison des performances des deux types de barrières. Néanmoins, cela n'interdit pas de souligner quelques différences notoires quant au claquage observé dans les deux oxydes. Bien que leurs tensions de claquage soient assez proches, les performances en fiabilité des barrières MgO sont toutefois significativement meilleures que celles de l'oxyde AlO_x . Cela peut être attribué à la fois à une plus grande maturité des procédés d'obtention de l'oxyde MgO mais également à ses propriétés intrinsèques.

La partie supérieure de la Figure A-2-28 compare deux caractéristiques $I(V)$ mesurées lors de l'application d'une rampe linéaire en tension. Alors que le claquage de la barrière MgO est soudain et franc, celui de l'alumine est précédé de nombreux petits sauts ("prebreakdown current jumps") déjà observés dans des couches ultraminces d' AlO_x [Das, 2003] et de SiO_2 [Kerber, 2002]. Ces sauts ont été expliqués par la création de chemins de percolation favorisés par la présence de pièges dans l'oxyde et dont la densité augmente avec le temps sous sollicitation [Degraeve, 1998 ; Das, 2003]. Comme cela a été présenté dans ce chapitre, des analyses par microscopie électronique à transmission ont été menées sur des jonctions ayant subi un claquage diélectrique. Comme le rappelle la Figure A-2-28, le claquage diélectrique de la barrière AlO_x suite à une sollicitation électrique s'accompagne d'une profonde dégradation de la microstructure sur toute la surface de la jonction. En effet, après claquage, il n'est plus possible de distinguer les couches constituant l'empilement. Il est possible de proposer que les densités de courant injectées conduisent à un échauffement local de la jonction par effet Joule et activent thermiquement des mécanismes d'électromigration (eux-mêmes accentués sous forte polarisation). En contraste, le claquage de la barrière MgO est beaucoup moins "spectaculaire", des observations à très fort grossissement étant nécessaires pour localiser quelques régions dans lesquelles la couche d'oxyde apparaît discontinue. Ces observations confirment tout à fait celles faites récemment par Thomas *et al.* qui ont rapporté la formation de trous microscopiques ("microscopic pinholes") après claquage [Thomas, 2008b]. Cette différence de comportement peut certainement être corrélée au caractère cristallin ou amorphe de la barrière tunnel. En effet, l'oxyde MgO présente une continuité cristallographique (*i.e.* croissance épitaxiale) avec les couches ferromagnétiques qui

Chapitre 2 : Fiabilité de jonctions magnétiques tunnel dédiées aux cellules mémoires TA-MRAM

l'entourent [Demolliens, 2008] qui implique très probablement des mécanismes de claquage différents de ceux expliquant la rupture d'une barrière AlO_x amorphe.

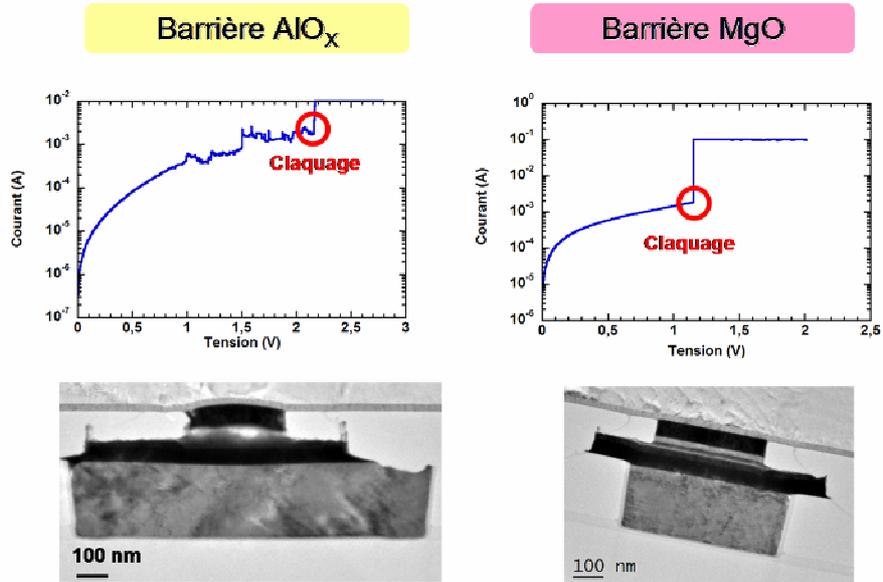


Figure A-2-25 : Comparaison des caractéristiques $I(V)$ mesurées lors d'une rampe linéaire en tension et des sections transverses MET après claquage de jonctions magnétiques intégrant une barrière tunnel d' AlO_x ou de MgO .

Partie B
Développement et mécanismes de
programmation d'éléments mémoires
OxRRAM

Chapitre 1 : Les mémoires
à commutation de résistance

Dans les mémoires conventionnelles, de type Flash ou EEPROM, la dimension des dispositifs élémentaires a été réduite avec succès, permettant d'atteindre des capacités de stockage importantes allant jusqu'à plusieurs Gbytes pour les architectures NAND des mémoires Flash. Cependant, avec la réduction de taille de la grille flottante, ces cellules mémoires atteindront leurs limites physiques dans un futur proche, la charge stockée devenant de plus en plus faible et empêchant une discrimination non-ambigüe des deux états binaires. L'introduction de nouveaux matériaux ou de nouveaux concepts mémoires est alors proposée pour résoudre ces problèmes.

Bien que l'intégration de nouveaux matériaux au sein d'une architecture microélectronique entraîne des contraintes de fabrication supplémentaires, plusieurs technologies restent néanmoins prometteuses. Parmi elles, les mémoires à commutation de résistance aussi appelées ReRAM (Resistive Random Access Memories) proposées dans une perspective de développement de mémoires à très haute densité, en sont un bon exemple. Ces mémoires sont basées sur l'intégration d'oxydes métalliques, de complexes organométalliques ou de composés organiques présentant des phénomènes de commutation de résistance.

1.1. Technologie ReRAM

1.1.1. Architecture

La Figure B-1-1a présente l'architecture d'une cellule mémoire à commutation de résistance, comprenant une résistance modulable appelée Resistance Change Material (RCM) commandé par un transistor (cellule mémoire 1T/1R). Il existe un autre type d'architecture de mémoire ReRAM utilisant uniquement des résistances modulables. Comme l'illustre la Figure B-1-1b, une architecture matricielle "cross-point" est alors nécessaire pour accéder individuellement à chaque résistance modulable (architecture type 1R).

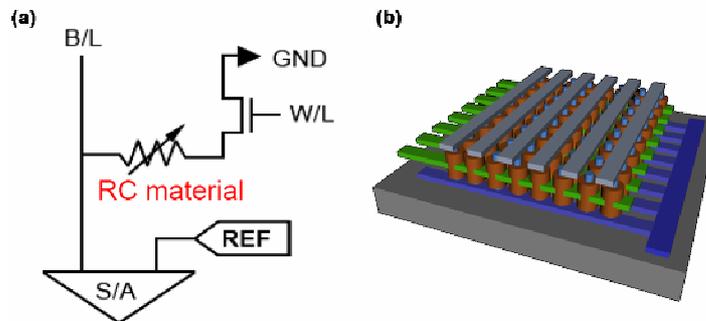


Figure B-1-1 : (a) Architecture type 1T/1R (1 Transistor pour 1 Résistance) ; (b) architecture type 1R (1 résistance).

Le contrôle de la tension aux bornes de la résistance modulable est assuré par deux lignes d'adressage conductrices appelées "Word Line" et "Bit Line".

1.1.2. Stockage de l'information

Les données binaires 0 ou 1 sont stockées dans une structure Métal/Isolant/Métal (MIM) présentant deux états de résistance distincts. L'empilement est donc semblable à celui d'un condensateur, constitué d'un isolant ou d'un matériau semi-conducteur pris en sandwich entre deux électrodes métalliques. La commutation de résistance se traduit par un changement de résistance contrôlé en tension ou en courant. Ainsi, la résistance de la structure MIM peut basculer de manière réversible d'un état de faible résistance (état ON) à un état de forte résistance (état OFF) en appliquant une tension ou un courant approprié.

Les phénomènes de commutation ont été observés dans une large variété d'oxydes tels que PCMO ($\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$) [Liu, 2000], SrZrO_3 dopé au Cr [Beck, 2000], SrTiO_3 [Watanabe, 2001], NiO [Gibbons, 1964 ; Baek, 2004], TiO_2 [Choi, 2005] ou encore Cu_2O [Chen, 2005]. Cependant, le comportement de commutation observé diffère selon le matériau utilisé. Sur la base de caractéristiques courant-tension $I(V)$, les comportements de commutation peuvent être classés en deux catégories : unipolaire (Figure B-1-2a) ou bipolaire (Figure B-1-2b). Dans les phénomènes de commutation unipolaire, la commutation dépend de l'amplitude de la tension appliquée et non de sa polarité. A l'état initial, les structures mémoires sont, en général, dans un état de très forte résistance et commutent vers un état de faible résistance (état ON) en augmentant progressivement la tension appliquée. Après cette étape, dite d'"électroforming", la structure, dans l'état de faible résistance, commute dans l'état de forte résistance (état OFF) en appliquant une rampe de tension jusqu'à la tension d'effacement ou "reset" appelée V_{reset} . Enfin, la commutation de l'état OFF à l'état ON peut être observée en appliquant soit une rampe en courant soit une rampe en tension. L'application d'une rampe en courant provoque une diminution brusque de la tension aux bornes de la structure MIM lorsque la tension de programmation ou "set", appelée V_{set} , est atteinte. Cette tension est supérieure à la tension V_{reset} . Dans le cas de l'application d'une rampe en tension, la mesure du courant permet de détecter la commutation. Il est important de noter que, dans ce cas, le courant doit être limité par une compliance (valeur limitée du courant) afin d'éviter le claquage de la structure. Ce type de commutation a été observé notamment dans les structures constituées d'un oxyde simple de métaux de transition [Baek, 2004].

Certains matériaux présentent en revanche une commutation bipolaire (ou antisymétrique) dépendant de la polarité de la tension appliquée (Figure B-1-2b). Dans ce cas, la

transition vers l'état de faible résistance ("set") se produit lorsqu'une tension positive est appliquée alors que la commutation vers l'état de forte résistance ("reset") a lieu sous tension négative. Ce type de commutation a été observé, par exemple, dans des empilements de type MIM constitués d'un oxyde présentant une structure cristallographique de type pérovskite ou une stœchiométrie en oxygène non-homogène. Les empilements ayant ce comportement de commutation présentent une asymétrie de leur structure, avec, par exemple, des électrodes de natures différentes.

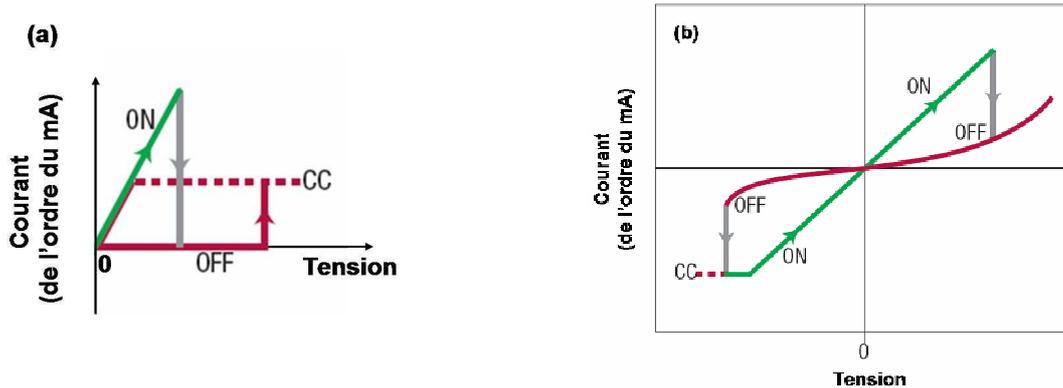


Figure B-1-2 : Représentation schématique de la commutation unipolaire (a) et bipolaire (b).

1.1.3. Origine et évolution des phénomènes de commutation

Les phénomènes de commutation de résistance induits par un champ électrique externe ont tout d'abord été reportés par Hickmott en 1962, dans une structure MIM (Métal/Isolant/Métal) Al/Al₂O₃/Al [Hickmott, 1962]. Ce phénomène de commutation a ensuite été observé dans une large variété d'oxydes et de composés organiques ou organo-métalliques. Les électrodes utilisées étaient choisies parmi une large gamme de métaux. Des modèles de piégeage de charges [Simmons, 1967] ou de formation et rupture de filaments [Gibbons, 1964] ont été proposés pour expliquer la commutation de résistance. Ces études sur les oxydes binaires ont été principalement menées dans les années 1960 à 1980. Dans les années 1990, les recherches se sont focalisées sur des oxydes des métaux de transition, tels que des manganites ou des titanates de structure cristalline de type pérovskite et en particulier l'oxyde Pr_{0,7}Ca_{0,3}MnO₃ (PCMO) [Asamitsu, 1996]. Des prototypes de dispositifs mémoires à base de PCMO ou de NiO ont déjà été élaborés respectivement par un consortium Sharp/université de Houston [Zhuang, 2002] et par Samsung [Baek, 2004]. Cependant, la méconnaissance des mécanismes de commutation retarde encore leur développement par rapport aux mémoires MRAM, ou PCM, autres technologies très prometteuses pour les futures générations de mémoires non volatiles. Sur la base des connaissances actuelles, il reste néanmoins possible de proposer une subdivision en

plusieurs classes selon la nature du matériau bi-stable utilisé et, de manière très corrélée, selon le type de mécanisme de commutation [Waser, 2007 ; Sawa, 2008].

1.2. Classification des technologies ReRAM

Au-delà de la classification basée sur la polarité de la commutation (bipolaire ou unipolaire), les mémoires peuvent également être répertoriées selon leurs mécanismes de commutation. En effet, les mécanismes envisageables pour expliquer la commutation de structures de type MIM Métal/Isolant/Métal reposent sur des effets physiques et/ou chimiques différents. Les mécanismes peuvent ainsi être classés selon la contribution dominante basée sur un effet thermique, électronique ou ionique. Cependant, des précautions doivent être prises à l'égard des articles bibliographiques car les mécanismes de commutation n'ont pas encore totalement été élucidés.

1.2.1. Mémoires de type "Fusible/Anti-fusible"

Une commutation basée sur des effets thermiques est unipolaire. Celle-ci est initiée par l'application d'une tension induisant des claquages diélectriques partiels. En raison de la limitation du courant par la compliance, seul un nombre limité de filaments est formé. Ces filaments peuvent être constitués soit d'éléments métalliques provenant de l'électrode et ayant diffusé au sein de l'isolant, soit de carbone provenant de résidus organiques [Pagnia, 1988].... Lors du passage de l'état de faible résistance à l'état de forte résistance (reset), les filaments sont rompus thermiquement en raison de la forte densité de courant ou de densité de puissance générée localement (de l'ordre de 10^{12} W.cm⁻³). A l'échelle nanométrique, ce comportement peut être qualifié de "Fusible/Anti-fusible". Ce type de phénomène a tout d'abord été observé dans l'oxyde de nickel à la fin des années 1960 [Bruyere, 1970] et plus récemment, la nature filamentaire des chemins de conduction, présents dans l'état de faible résistance, a été confirmée dans des structures intégrant NiO [Kim, 2006a] ou TiO₂ [Choi, 2005]. Un paramètre critique dans la commutation unipolaire semble être la valeur de la compliance. En effet, il a été démontré, dans des empilements à base de TiO₂ présentant une commutation bipolaire, qu'une augmentation de la compliance en courant entraîne l'apparition de commutations unipolaires [Jeong, 2007].

1.2.2. Mémoires à effet électronique

Les effets électroniques incluent deux mécanismes différents : l'injection ou le piégeage de charges ou les transitions de Mott. Une première explication du phénomène de commutation de résistance est basée sur le modèle d'injection de charges par effet tunnel Fowler-Nordheim lors de l'application de champs électriques élevés. Les charges sont alors piégées sur des défauts ou des clusters métalliques dans l'isolant [Simmons, 1967]. Ainsi les propriétés de la barrière électrostatique des structures MIM ainsi que leurs résistances sont modifiées. Par exemple, des nanoagrégats d'or incorporés dans des films polymères ou des isolants inorganiques peuvent jouer le rôle de sites de piégeage. Il a également été montré que le piégeage de charges aux interfaces pouvait affecter la hauteur de barrière Schottky [Sawa, 2006 ; Fujii, 2005].

Dans la transition de Mott, l'injection de charges induit une transition entre des électrons fortement corrélés et faiblement corrélés, entraînant une transition isolant-métal. Le mécanisme de la transition de Mott a été proposé dans les oxydes de type pérovskite tels que $(Pr,Ca)MnO_3$ (PCMO), $SrZrO_3$ dopé au Cr et les hétérostructures $Ag/CeO_2/LCMO$ ($La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$). Récemment, dans un empilement Pt/TiO₂/TiN/Pt, la commutation de résistance a été expliquée par une transition de Mott [Fujimoto, 2006 ; Rozenberg, 2004]. Dans ce type d'empilement le comportement des électrons corrélés est sensible à certains paramètres tels que la densité de charges, les contraintes et la composition chimique locale. Ainsi, un contrôle précis de la composition chimique, de la structure des matériaux et de la qualité des interfaces est crucial.

Plus récemment, une transition métal-isolant non volatile induite par des pulses électriques a été observée sur des monocristaux d'alliages chalcogénures de structure spinelle lacunaire de formule générale AM_4X_8 ($A = Ga, Ge$; $M = V, Ta, Nb$; $X = S, Se$). Le mécanisme de cette transition isolant-métal ne semble pas correspondre à ceux répertoriés jusqu'ici dans la littérature. Vaju *et al.* ont proposé l'existence d'un couplage électrostrictif qui génère une compression locale dans le matériau pendant le pulse électrique et qui entraîne une transition de Mott locale [Vaju, 2008a ; Vaju, 2008b]. Inoue et Rozenberg ont d'ailleurs souligné récemment l'originalité de cette étude : "Therefore, the recent report by Vaju *et al.* on the electric pulse control of a Mott transition in $GaTa_4S_8$ is nothing less than a revolutionary breakthrough" [Inoue, 2008].

1.2.3. Mémoires "nano-ioniques"

Un mécanisme basé sur le transport d'ions et des réactions d'oxydo-réduction (ou rédox) peut être envisagé afin d'expliquer la commutation bipolaire [Szot, 2006] observée dans certains

systèmes. La transition d'un état résistif à l'autre peut être assurée par la migration de cations ou d'anions au sein d'un électrolyte.

La migration cationique repose sur l'oxydation d'une électrode métallique (telle que l'argent) donnant lieu à une diffusion de cations tels que Ag^+ dans un électrolyte séparant les deux électrodes [Guo, 2007]. Il se forme progressivement des dendrites métalliques mettant en contact les deux électrodes et donnant lieu à un état de faible résistance de la structure mémoire. Quand la polarité de la tension appliquée est inversée, une dissolution électrochimique des chemins de conduction a lieu et la structure revient dans un état de forte résistance. En substitution à l'argent, d'autres métaux à fort coefficient de diffusion, tel que le cuivre, peuvent être utilisés. Il est important de noter que ce type de commutation de résistance a été observé dans des structures intégrant différents électrolytes solides tels que des alliages chalcogénures GeSe [Kozicki, 1999] ou (Zn, Cd)S [Zeng-Wang, 2007], ou des oxydes comme WO_3 [Kozicki, 2006] ou SiO_2 [Schindler, 2007].

Dans les oxydes des métaux de transition, la grande mobilité des anions O^{2-} peut expliquer la commutation bipolaire. Durant l'étape d'électroforming, si la cathode bloque la réaction d'échange des ions, une région déficiente en oxygène s'étend alors vers l'anode. Les cations rétablissent leur déficit de charge en piégeant les électrons émis par la cathode. Quand la réaction d'électroforming a eu lieu, des commutations bipolaires sont alors observées grâce à des réactions redox entre la cathode et l'anode. Ce type de commutation a été observé dans bon nombre d'oxydes en couches minces tels que Ta_2O_5 , Nb_2O_5 [Pinto, 1968], VO_2 [Beaulieu, 1973], TiO_2 [Choi, 2005] ou SrTiO_3 [Szot, 2007].

1.2.4. Mémoires macromoléculaires

Les mémoires macromoléculaires, aussi appelées mémoires polymères ou organiques, sont basées sur l'intégration d'éléments métalliques au sein d'un film mince organique. Ces éléments métalliques peuvent être un film mince métallique, des nanoparticules métalliques, ou des ions métalliques dans un matériau organométallique tel que le CuTCNQ ou AgTCNQ (TCNQ = tétra-cyano-quinodiméthane) (Figure B-1-3) [Müller, 2007 ; Thomas, 2008 ; Seok Jae Lee, 2008]. Ces structures présentent une commutation bipolaire entre deux états de résistance distincts, dont le passage est contrôlé par les tensions appliquées (*cf.* Figure B-1-2b).

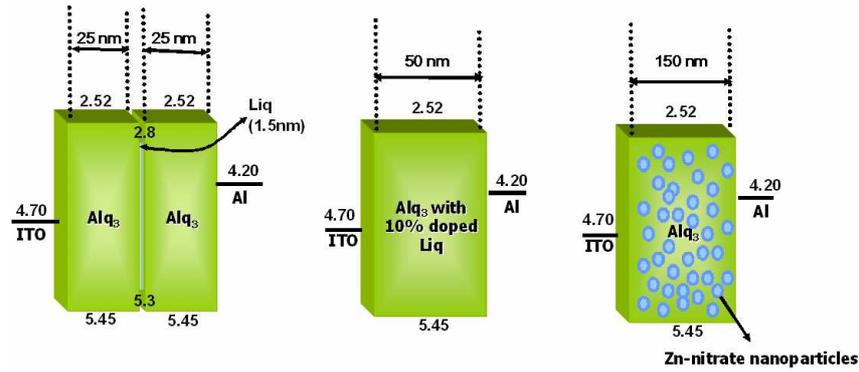


Figure B-1-3 : Représentation schématique des bandes d'énergie des structures élaborées par Seok Jae Lee *et al.* [Seok Jae Lee, 2008].

Les résultats expérimentaux suggèrent que les éléments métalliques intégrés dans ces structures jouent un rôle crucial dans la commutation de résistance. Les mécanismes permettant d'expliquer ces phénomènes ne sont pas encore clairement établis ; ils ne semblent pas être associés à la formation de filaments comme dans le cas des structures présentant un comportement de type "Fusible/Anti-fusible". Certains groupes attribuent la commutation de résistance à un piégeage de charges dans les nanocristaux métalliques faisant ainsi basculer ce type de mémoire dans la catégorie des mémoires basées sur des effets électroniques [ITRS 2007, "ERS"]. Dans le cas précis du complexe organométallique CuTCNQ, le mécanisme de commutation repose sur la migration d'ions Cu^+ (provenant de la réaction de transfert de charge entre CuTCNQ et la forme neutre TCNQ) au sein d'une couche d'oxyde formée spontanément à l'interface avec une électrode métallique oxydable telle que l'aluminium [Billen, 2007 ; Kever, 2007 ; Turquat, 2007]. On revient alors sur un mécanisme proche de celui invoqué pour les mémoires nano-ioniques.

1.2.5. Bilan succinct des mécanismes de commutation

La classification des mémoires ReRAM utilisée précédemment permet de proposer différentes catégories (Tableau B-1-1) :

- Mémoires présentant un comportement de type fusible/antifusible pour les mémoires intégrant un oxyde tel que NiO, TiO₂, PCMO... ;
- Mémoires nano-ioniques intégrant un alliage chalcogénure tel que AgGeSe ou AgGeS dans les PMC ou les CBRAM (*cf.* Etat de l'art des technologies mémoires émergentes) ;
- Mémoires macromoléculaires intégrant, par exemple, un complexe organométallique tel que CuTCNQ.

Chapitre 1 : Les mémoires à commutation de résistance

De manière synthétique, les différentes technologies mémoires intégrant de nouveaux matériaux ont été regroupées par familles dans le Tableau B-1-1. Dans chaque cas, le ou les mécanismes de commutation proposés sont rappelés.

Catégorie	Matériaux	Mécanismes de commutation
Oxyde des métaux de transition	TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , NiO, Nb ₂ O ₅ , Ta ₂ O ₅ , ZrO _x , Cu _x O, Fe ₂ O ₃	Formation et rupture de chemins de conduction (filaments) Conduction limitée par des charges d'espace
PCMO dopé avec des métaux	Pr _{1-x} Ca _x MnO ₃	Ordre ou désordre des états d'oxydation en fonction de la température et du champ magnétique
PMC	AgGeSe	Réactions redox et transport ionique
Pérovskite dopé avec des métaux	SrTiO ₃ , SrZrO ₃ dopé Cr ou Nb	Formation et rupture de chemins de conduction (filaments) ou piégeage/dé-piégeage de charges aux interfaces
Polymère conducteur	Rose de Bengale, Alq ₃ Ag, CuTCNQ	Théorie des filaments et conduction limitée par des charges d'espace

Tableau B-1-1 : Classification des technologies ReRAM associées aux mécanismes proposés pour expliquer le phénomène de commutation de résistance.

1.3. Caractéristiques des différentes technologies ReRAM

D'après les données disponibles dans l'ITRS 2007 (International Technology Roadmap for Semiconductors, Emerging Research Devices, 2007), il est possible de donner les caractéristiques de chaque type d'élément de mémorisation ReRAM, et de les comparer aux spécifications requises en vue de leur intégration dans un dispositif mémoire haute densité (Tableau B-1-2).

	Mémoires de type fusible/antifusible	Mémoire nano-ionique	Mémoire macromoléculaire	Spécification
Mécanisme de stockage	Multiples	Transport ionique + Réaction redox	Multiples	-
Architecture	1T/1R ou 1R ou 1D/1R (1 Diode 1 Résistance)	1T/1R ou 1D/1R	1T/1R ou 1D/1R	-

Chapitre 1 : Les mémoires à commutation de résistance

Plus petite dimension lithographique F démontrée ("feature size")	180 nm	90 nm	250 nm	5-10 nm
Taille de la cellule mémoire	non disponible	$8F^2$	non disponible	$8/5F^2$
Temps de lecture	non disponible	< 50 ns	≈ 10 ns	< 10 ns
Temps d'écriture/ effacement	10 ns / 5 μ s	< 50 ns	10 ns	< 10 ns
Rétention	> 8 mois	> 10 ans	6 mois	> 10 ans
Nombre de cycles d'écriture	> 10^6	> 10^6	> 10^6	> 3.10^{16}
Tension d'écriture	0,5 / 1 V	+0,6 / -0,2 V	± 2 V	0,5 – 1 V
Tension de lecture	0,4 V	0,15 V	1 V	< 0,5 V
Energie d'écriture (J/bit)	10^{-12}	5.10^{-14}	10^{-13}	

Tableau B-1-2 : Comparaison des caractéristiques des différentes technologies ReRAM.

Par ailleurs, ces mêmes données de l'ITRS 2007 font un bilan des performances de chaque type de mémoire en termes de compatibilité avec la technologie CMOS, d'aptitude à la réduction de taille.... Chaque spécification est ainsi évaluée de 0 à 3, l'ensemble de ces notations permettant d'appréhender le potentiel global d'une technologie mémoire (Figure B-1-4). Ainsi, le potentiel total est supérieur à 18-20 et à 16-18 pour les mémoires intégrant un oxyde et les mémoires nano-ioniques respectivement. Il reste inférieur à 16 pour les mémoires macromoléculaires.

Les mémoires intégrant un oxyde, aussi appelée OxRRAM (Oxide Resistive RAM) possède globalement le meilleur potentiel parmi les mémoires citées précédemment. On constate en particulier que ces mémoires ont un potentiel au moins équivalent à celui des mémoires conventionnelles intégrant une barrière tunnel.

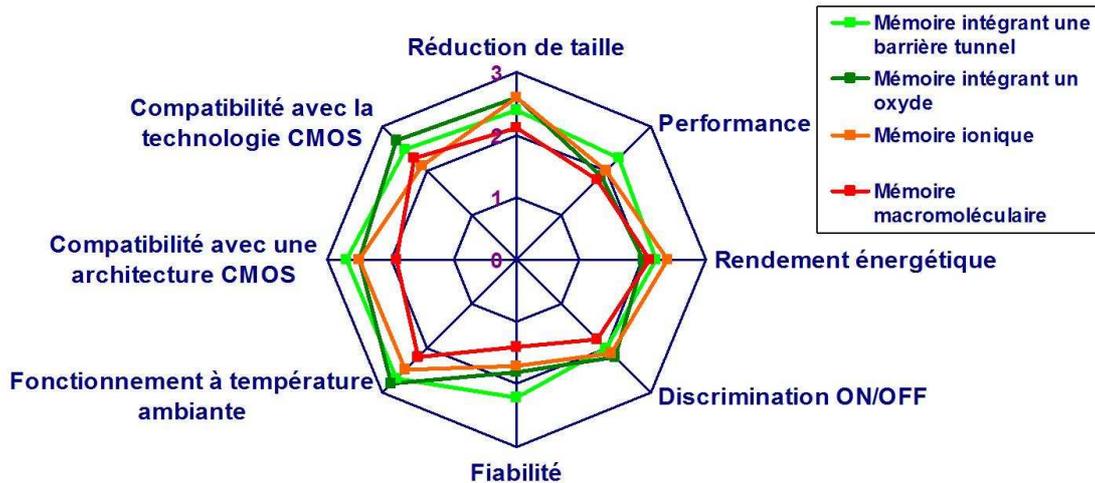


Figure B-1-4 : Evaluation du potentiel des différentes technologies mémoires ReRAM (ITRS 2007, "ERD").

1.4. Mémoires OxRRAM

Parmi les mémoires à commutation de résistance citées précédemment, les mémoires OxRRAM ("Oxide Resistive Random Access Memories") sont actuellement proposées dans une perspective de développement d'une nouvelle génération de dispositifs à haute densité de stockage. Ces mémoires sont basées sur la propriété d'un oxyde à présenter deux états de résistance distincts correspondant aux données binaires 0 et 1. Ainsi une couche d'oxyde, généralement déposée par pulvérisation cathodique, est insérée entre deux électrodes métalliques, permettant d'obtenir une structure Métal/oxyde Résistif/Métal (MRM). Des phénomènes de commutation de résistance contrôlés par un courant ou une tension externe ont été observés sur des empilements constitués de films minces d'oxydes simples de métaux de transition (tels que NiO, TiO₂...). Selon l'oxyde utilisé, sa méthode d'obtention et la nature des électrodes, une commutation bipolaire ou unipolaire est observée. Il a également été montré que les deux types de commutation peuvent avoir lieu dans une même structure [Jeong, 2007]. Comme cela a été mentionné précédemment, les mécanismes permettant d'expliquer le phénomène de commutation de résistance sont, en général, liés à la formation/rupture de chemins de conduction ("fusible/anti-fusible") ou à une migration de lacunes d'oxygène (Tableau B-1-1).

1.4.1. Mécanismes de commutation

Un mécanisme pouvant expliquer le phénomène de commutation de résistance est basé sur la formation et la rupture de chemins de conduction appelés aussi filaments au sein d'une

matrice isolante (Figure B-1-5a). Ce modèle peut aussi bien expliquer un comportement bipolaire qu'unipolaire. De manière générale, la couche d'oxyde est initialement dans un état très résistif et une étape d'électroforming nécessitant l'application d'une tension élevée permet de faire commuter la structure dans un état de faible résistance. Cette commutation est associée à la formation, au sein de l'oxyde, de filaments conducteurs entre l'électrode supérieure et l'électrode inférieure. Lors de l'opération d'effacement (reset), *i.e.* passage de faible à forte résistance, les filaments se rompent. En revanche, lors de l'opération de programmation (set), *i.e.* passage de forte à faible résistance, les filaments se reforment permettant ainsi au courant de circuler.

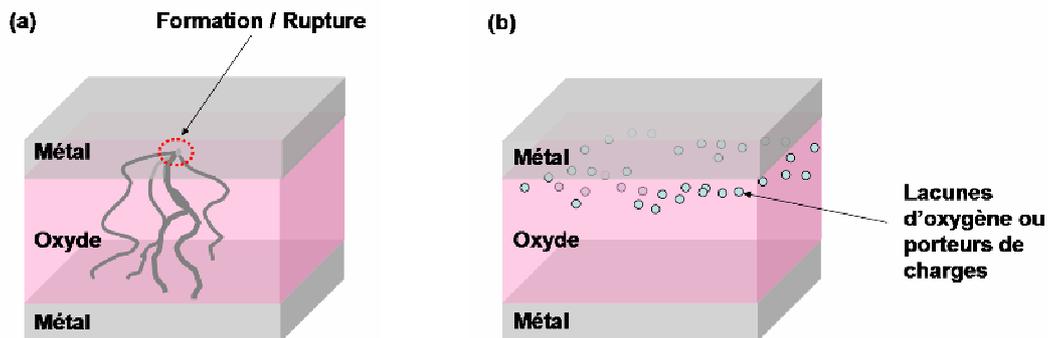


Figure B-1-5 : Modèles proposés pour expliquer la commutation de résistance dans les structures mémoires OxRRAM. (a) Mécanisme basé sur la rupture/formation de chemins de conduction entre les électrodes supérieure et inférieure. (b) Hypothèse basée sur un phénomène de conduction aux interfaces lié à la migration de lacunes d'oxygène ou de porteurs de charges.

Jusqu'à présent aucune observation directe des filaments conducteurs dans l'oxyde n'a été faite. Des études récentes, utilisant la microscopie électronique en transmission à haute résolution ainsi que la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS, Electron Energy Loss Spectroscopy), sur des cellules mémoires à base de NiO suggèrent que la formation des filaments s'effectue au niveau des joints de grains [Park, 2007] (Figure B-1-6a-d). Fujiwara *et al.* ont reporté la formation de filaments dans des films polycristallins de CuO pris en sandwich entre deux électrodes en Pt, durant l'étape de forming menant à la commutation vers l'état de faible résistance [Fujiwara, 2008 ; Fujiwara, 2009] (Figure B-1-6e). Ils ont également montré que la cellule revenait dans son état initial (état OFF) quand une partie des filaments est coupée par un faisceau d'ions focalisés (FIB, Focused Ion Beam). Cette observation semble démontrer que les filaments sont bien à l'origine de la conduction dans la structure.

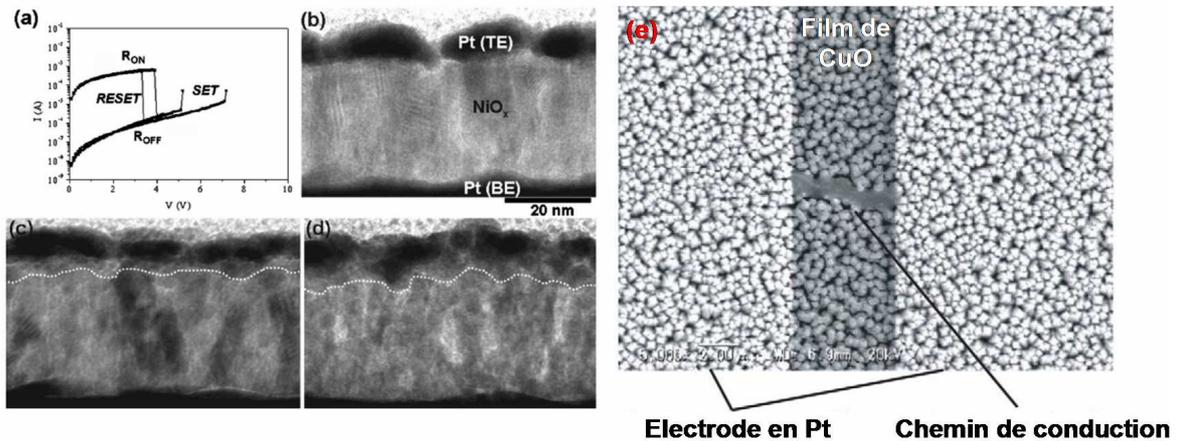


Figure B-1-6 : (a) Caractéristiques courant-tension de structures Pt/NiO_x/Pt. (b) Coupe transverse MET du film de NiO après les opérations de set (c) et de reset (d) montrant le changement de formes des grains en particulier au niveau de l'électrode supérieure en Pt [Park, 2007]. (e) Formation de filaments dans des films polycristallins de CuO pris en sandwich entre deux électrodes en Pt, durant l'étape de forming [Fujiwara, 2008].

Récemment, dans une étude menée dans le cadre du projet européen EMMA ("Emerging Materials for Mass-storage Architectures", FP6 IST, no. 33751), Russo *et al.* ont proposé un modèle numérique expliquant la transition ON → OFF et basé sur une dissolution des filaments conducteurs assistée thermiquement (Figure B-1-7) [Russo, 2007]. Ce modèle s'appuie sur une évidence expérimentale selon laquelle le chauffage par effet Joule contrôle l'opération d'effacement, *i.e.* dissolution des filaments [Fang, 2006]. La température est supposée non uniforme le long d'un filament qui devient, par voie de conséquence, plus fin et au niveau duquel la densité de courant augmente. Ceci correspond à un mécanisme auto-accéléré qui conduit à une chute abrupte de la résistance.

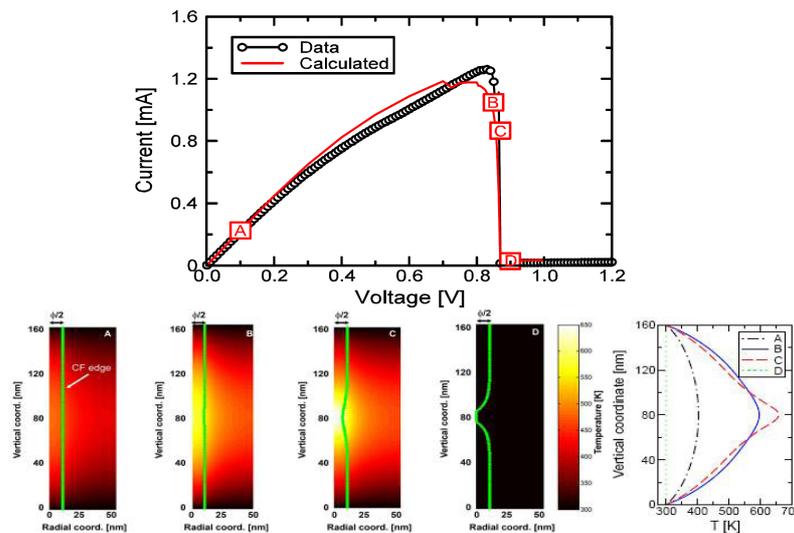


Figure B-1-7 : Modèle numérique expliquant la transition ON → OFF et basé sur une dissolution des filaments conducteurs assistée thermiquement [Russo, 2007].

Le second mécanisme proposé pour expliquer la commutation s'appuie sur la présence de lacunes d'oxygène ou de porteurs de charges à l'interface entre l'oxyde et les électrodes métalliques (Figure B-1-5b). En utilisant, des mesures locales de résistance sur des structures à base d'oxyde ayant une structure cristalline pérovskite, Baikalov *et al.* ont montré que la résistance de contact entre l'électrode métallique et l'oxyde changeait sous l'application d'un champ électrique [Baikalov, 2003]. Ce mécanisme de commutation est fréquemment relié à un comportement de commutation bipolaire observé dans les oxydes de type pérovskite. Un grand nombre de modèles a été proposé afin d'expliquer la commutation de résistance impliquant des effets d'interface : la migration électrochimique de lacunes d'oxygène [Chen, 2005], le piégeage de charges (électrons ou trous) [Sawa, 2005], la transition de Mott induite par des porteurs de charge injectés aux interfaces [Rosenberg, 2006].

Pour finir, une étude récente menée par Inoue *et al.* [Inoue, 2008] a permis de mettre en évidence dans des structures intégrant des oxydes tels que Fe_2O_3 , NiO ou CoO, la coexistence de commutation bipolaire et unipolaire. Cette caractéristique est qualifiée de comportement "non polaire". Afin d'expliquer la commutation, Inoue *et al.* ont proposé un modèle basé sur un "robinet" ("faucet") de charges aux interfaces entre l'oxyde et les électrodes. Dans ce modèle, l'oxyde devient localement conducteur du fait de la présence de nombreux filaments formés après l'étape de "forming". Ainsi, le courant total circulant dans l'oxyde pourrait être contrôlé par le robinet situé à l'une ou l'autre des interfaces fortement résistives. L'aire du robinet doit être bien plus faible que la surface totale de l'électrode et la résistance dans l'état ON, dans lequel le courant circule depuis un robinet ouvert, est pratiquement indépendant de la surface. Dans l'état OFF, le courant circule de manière homogène à travers l'interface fortement résistive.

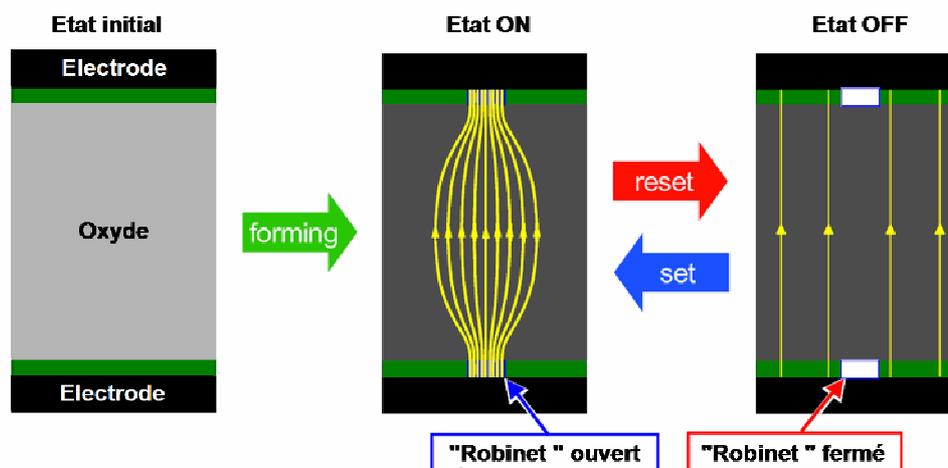


Figure B-1-8 : Modèle de "robinets" de charges permettant au courant de s'écouler entre les électrodes supérieure et inférieure et expliquant le phénomène de commutation de résistance [Inoue, 2008].

La différence entre des mécanismes de type filamentaire ou interfacial peut être comprise en considérant l'influence de la surface de la structure MIM sur les caractéristiques de commutation. En effet, dans le cas où la résistance est inversement proportionnelle à la surface, la commutation met en jeu toute la surface. En revanche, si la résistance est indépendante de la surface, la commutation a alors lieu localement au niveau des robinets ouverts.

1.4.2. Derniers développements technologiques

Actuellement, différents groupes de recherche académiques et industriels sont engagés dans des programmes visant à développer la technologie OxRRAM. Afin de permettre un stockage très haute densité, une architecture matricielle avec un accès individuel à chaque cellule est nécessaire. Un prototype répondant à cette spécification a été réalisé par la compagnie Samsung [Baek, 2005] (Figure B-1-9b). La surface active de la structure mémoire a été réduite et des empilements sur plusieurs niveaux ont été envisagés (Figure B-1-9d).

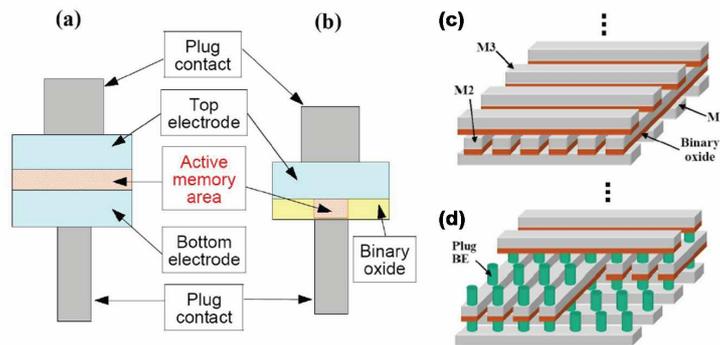


Figure B-1-9 : Diminution de la surface de la partie active (b) comparée aux empilements conventionnels (a). Cette nouvelle configuration permet d'envisager une architecture mémoire multi-niveaux (d) [Baek, 2005].

Une architecture matricielle de type "cross-bar" est fortement envisagée pour des dispositifs mémoires haute densité, mais elle nécessite l'empilement, à chaque intersection, d'un sélecteur et d'un élément de stockage (Figure B-1-10). Dans cette géométrie 3D, le sélecteur requiert des propriétés spécifiques et en particulier un comportement rectifieur important assurant l'adressage des cellules mémoires. Des oxydes semiconducteurs tels que ZnO [Huby, 2008] ou TiO_x [Lee, 2007b] dopés de type n sont utilisés comme diodes et empilés sur l'oxyde résistif.

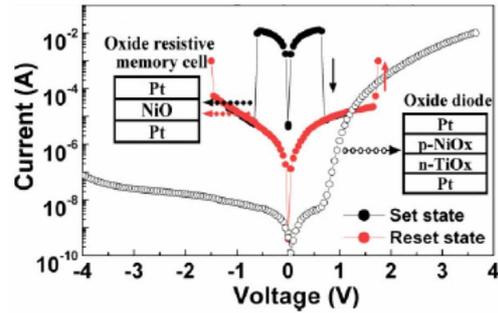


Figure B-1-10 : Introduction d'une diode Zener permettant d'améliorer la sélectivité des cellules mémoires [Lee, 2007b].

Plus récemment, Lee *et al.* ont proposé une architecture de type "cross-bar" sur deux niveaux utilisant des diodes $p\text{-CuO}_x/n\text{-InZnO}_x$ placées au-dessus ou en dessous de l'élément de mémorisation à base de NiO (Figure B-1-11) [Lee, 2007c].

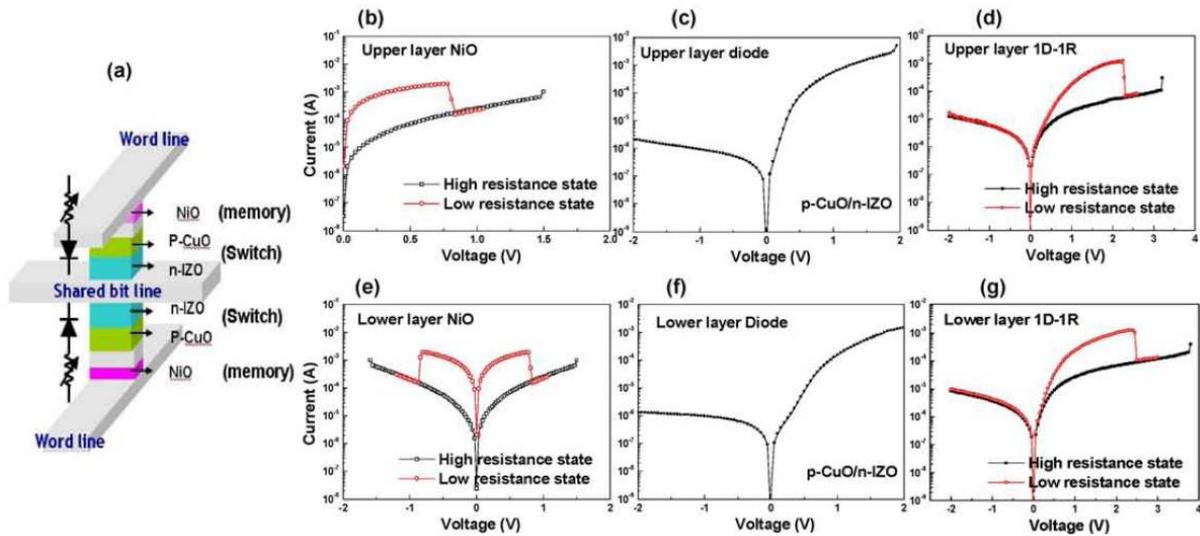


Figure B-1-11 : (a) Diagramme schématique de deux éléments 1D/1R partageant la même ligne de bit. Caractéristiques courant-tension de l'élément supérieur : élément de mémorisation à base de NiO (b) ; diode $p\text{-CuO}/n\text{-InZnO}$ (c) ; élément de mémorisation et diode associés (d). (e) à (g), idem pour l'élément 1D/1R inférieur [Lee, 2007c].

1.4.3. Etat de l'art dans l'industrie

Pour conclure cette présentation de la technologie OxRRAM, le Tableau B-1-3 résume l'état de l'art chez les grands acteurs industriels.

Chapitre 1 : Les mémoires à commutation de résistance

Compagnies	Architecture	Oxyde intégré	Caractéristiques
Spansion		Cu_2O	<p>Effacement par effet Joule</p> <p>Faibles courants</p> <p>Vitesse rapide d'opération</p> <p>Bon fonctionnement à température ambiante</p>
Matsushita		FeO_x	
Samsung		NiO	
Hynix		TiO_2	<p>Tension $> 2\text{V}$ \rightarrow commutation dans l'état ON (temps de commutation minimum = 20 ns) ou tension $> 3\text{V}$ ($t_{\min} = 10\text{ ns}$)</p> <p>Commutation dans l'état OFF $\rightarrow V = 2,5\text{ V}$, $t_{\min} = 5\mu\text{s}$</p> <p>Perspective : augmentation de t ($10\mu\text{s}$) \rightarrow réduction de la taille de la cellule mémoire</p>
Fujitsu		NiO	<p>Dopage de NiO par du titane permettant une amélioration des propriétés</p> <p>Tension de reset augmentée, diminution de la durée de l'opération à 5 ns, soit 10 000 fois moins que précédemment</p> <p>Courant de reset diminué à moins de $100\ \mu\text{A}$</p> <p>Les risques de fluctuation de résistance sont divisés par 10 rendant cette mémoire plus adaptée à un usage courant</p>

Tableau B-1-3 : Etat de l'art de la technologie OxRRAM chez les grands groupes industriels mondiaux.

Pour terminer, il est important de mentionner l'annonce récente faite par la compagnie Hewlett Packard concernant la fabrication de "l'élément électrique manquant"

appelé "Memristor" (contraction de "Memory" et "Resistor") [Strukov, 2008]. L'existence de ce quatrième élément fut prédite dans les années 1970 par L. Chua de l'Université de Berkeley sur la base de considérations purement théoriques et pour une utilisation dans les systèmes non linéaires [Chua, 1971]. Il s'agit d'un élément de mémorisation actif venant compléter les trois autres éléments passifs, *i.e.* la résistance, la capacité et l'inductance (Figure B-1-12). Un memristor est un dispositif fonctionnant sous tension alternative et basculant périodiquement d'un état conducteur à un état isolant à chaque changement de polarité. Ainsi, le memristor est une résistance non linéaire dont la valeur dépend de "l'histoire" de la tension appliquée à ses bornes.

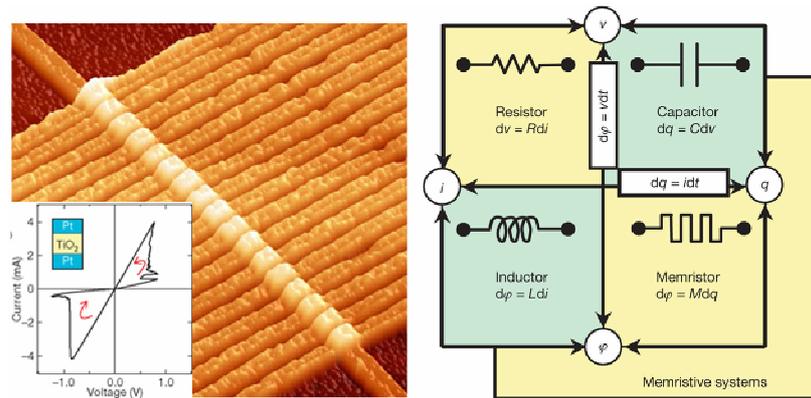


Figure B-1-12 : le Memristor est considéré comme le quatrième élément électrique en plus de la résistance, la capacité et l'inductance. Son fonctionnement, démontré par la compagnie HP, est basé sur la commutation bipolaire d'un oxyde de titane [Strukov, 2008].

La compagnie HP a démontré sa faisabilité technologique à partir de structures élémentaires basées sur un oxyde TiO_2 placé entre deux électrodes de platine [Strukov, 2008]. Comme le montre la Figure B-1-12, ces structures élémentaires présentent une commutation bipolaire dont l'origine est liée à la diffusion de lacunes d'oxygène au sein de la couche d'oxyde.

L'annonce par HP de la réalisation technique du Memristor est très certainement liée à l'enthousiasme récent suscité par les technologies ReRAM et aux nombreux travaux de recherche qui en découlent. Cet exemple montre combien la commutation résistive réversible peut être mise à profit dans des systèmes dédiés à des applications très variées.

1.4.4. Positionnement du travail par rapport à l'état de l'art

Cette introduction visait à mettre en évidence les potentialités de la technologie OxRRAM. Cependant, comparées aux autres technologies émergentes, les mémoires OxRRAM nécessitent encore des développements et n'ont pas encore atteint leur stade de maturité. Les premiers résultats semblent pourtant prometteurs : des temps de commutation inférieurs à 10 ns ont été reportés [Ignatiev, 2006] et dans le cas des structures développées par Baek *et al.*, aucune

dégradation n'a été observée après 10^6 cycles d'écriture et 10^{12} cycles de lecture [Baek, 2005]. Malgré cela, les différentes architectures des cellules utilisées (Tableau B-1-3) sont, pour la plupart, complexes et nécessitent un grand nombre d'étapes de fabrication. Ces étapes nécessitent parfois de lever des verrous technologiques :

- i. Tout d'abord, dans la plupart des cas, l'oxyde utilisé est déposé par pulvérisation cathodique. Même si les couches déposées sont homogènes et les interfaces avec les électrodes peu rugueuses, cette étape peut entraîner des contraintes dans le matériau pouvant modifier le comportement attendu.
- ii. Dans les structures développées par Baek *et al.*, par exemple, il est nécessaire de graver la couche d'oxyde. Cette étape délicate peut induire des défauts sur les bords des motifs et entraîner des courants de fuite importants. De plus, certains matériaux peuvent être écartés du fait des difficultés à les graver.
- iii. En termes de caractéristiques électriques, une étape d'électroforming est généralement requise pour faire commuter les structures depuis un état initial de très forte résistance vers un état de faible résistance. Cette étape nécessite l'application d'une tension élevée qui n'est pas forcément compatible avec les tensions habituelles délivrées dans un circuit.

Pour résumer, il existe un véritable enjeu à développer une solution technologique offrant (i) une simplification des étapes d'intégration (gravure, recuits post-dépôt...); (ii) une suppression de l'électroforming; (iii) une adaptation aisée à des nœuds technologiques agressifs; (iv) des performances électriques conformes aux spécifications. C'est dans cet esprit qu'a été menée, au cours de cette thèse, une étude sur la fabrication et la caractérisation d'empilements simples Métal/NiO/Ni dans lesquels la couche d'oxyde de nickel a été obtenue par oxydation sélective et localisée du nickel. S'il est démontré que ce procédé est facile à mettre en œuvre et que les caractéristiques électriques des éléments de mémorisation sont à la hauteur des attentes, il serait alors possible d'envisager l'intégration de l'oxyde de nickel dans des structures de très faibles dimensions et de viser une réduction substantielle de la taille de la cellule mémoire. Les deux prochains chapitres permettront de lever cette indétermination.

**Chapitre 2 : Structures résistives
élémentaires : optimisation des étapes
technologiques en vue d'une amélioration
des performances électriques**

Le chapitre précédent a permis d'exposer le principe de fonctionnement des mémoires à commutation de résistance ReRAM. Parmi les technologies émergentes, les mémoires OxRRAM ("Oxide Resistive Random Access Memories"), basées sur la propriété d'un oxyde à présenter deux états de résistance distincts, ont de nombreux avantages. Avant d'aborder les contraintes liées à l'intégration de l'oxyde binaire dans des structures de faibles dimensions, il apparaît nécessaire de caractériser, grâce à des analyses physiques et des mesures électriques, des structures élémentaires, *i.e.* non intégrées. Ce chapitre est ainsi consacré à des études "amont" sur des structures résistives élémentaires Métal/Oxyde Résistif/Métal (MRM) à base d'oxyde de nickel. L'objectif principal est de corrélérer le comportement électrique aux propriétés microstructurales de l'oxyde de nickel obtenu par oxydation d'une couche de nickel en utilisant un recuit thermique rapide. Ces différentes études visent à évaluer l'impact des différentes conditions d'oxydation (temps, température, atmosphère...) et la nature des substrats sur les performances électriques.

Ce travail a été mené en collaboration étroite avec l'IMEC à Leuven en Belgique dans le cadre de l'action Marie Curie APROTHIN ("Advanced PROcess Technologies for Horizontal INtegration", FP6, no. 514221).

2.1. Présentation de la démarche

Dans la littérature, la plupart des films polycristallins de NiO sont déposés par pulvérisation cathodique sur des substrats conducteurs afin d'obtenir des structures Métal/Oxyde Résistif/Métal [Kim, 2006a ; Baek, 2004]. De manière contrastée, notre étude est basée sur une nouvelle méthode d'obtention de l'oxyde de nickel utilisant un recuit thermique rapide. Ainsi, des films de NiO ont été obtenus par oxydation partielle d'un film métallique de Ni utilisé comme électrode inférieure et déposé sur des substrats de SiO₂/Si₃N₄/Si. Cette approche est similaire à celle développée par la compagnie Spansion pour l'obtention d'empilements CuO_x/Cu [Chen, 2005]. Différents paramètres du procédé de fabrication, tels que la température, le temps d'oxydation et la pression partielle d'oxygène ont été évalués afin de contrôler la croissance des films de NiO. En plus des caractérisations électriques, des expériences de diffraction de rayons X ont permis d'appréhender la cinétique d'oxydation du nickel et des coupes transverses ont été observées par microscopie électronique en transmission (MET) afin d'analyser la microstructure et d'observer les films aux interfaces. Dans le but d'améliorer les performances électriques, un autre type de substrat a été sélectionné et des couches additionnelles de TiN/Ti ont été insérées entre les couches de Ni et de SiO₂. Deux méthodes de dépôt ont été utilisées pour obtenir les couches de TiN et Ti. Des caractérisations électriques, couplées à des analyses physiques, ont

permis d'appréhender les propriétés de l'oxyde de nickel obtenu sur chaque type de substrat. Enfin, une étude comparative des performances électriques de ces échantillons avec celles d'empilements à base de NiO déposé a été menée (collaboration avec le Laboratoire MDM à Agrate en Italie).

2.2. Méthodologie de caractérisation physique et électrique

2.2.1. Caractérisation microstructurale

Des observations locales par MET (microscopie électronique en transmission) couplées à des analyses de spectroscopie dispersive en énergie de rayons X (EDS, Energy Dispersive Spectroscopy) ont été menées afin d'appréhender la microstructure des films de Ni et NiO. Les échantillons MET ont été préparés par une technique de découpe par faisceau d'ions focalisés (FIB, Focused Ion Beam) et observés en utilisant un microscope Technai G² (Compagnie FEI) à 200 kV (longueur d'onde = 0,0251 Å). Les analyses de spectroscopie dispersive en énergie de rayons X ont été effectuées avec un instrument EDAX utilisant un détecteur Si(Li) avec une fenêtre mince en béryllium permettant d'analyser les éléments de numéro atomique supérieur à 11.

Des analyses de texture ont été effectuées à l'Institut Néel à Grenoble sur un diffractomètre de rayons X 4-cercles Seifert configuré pour des mesures en réflexion, dans la géométrie de Shulz (Figure B-2-1). Les rayons X émis par une anode tournante de cuivre sont monochromatisés et collimatés vers l'échantillon. Les figures de pôle ont été mesurées par balayage de :

- l'angle de tilt χ entre 0 et 72°, par pas de 1,8° ou 0,9° ;
- l'angle azimuthal ϕ entre 0 et 360°, par pas de 3,6° ou 1,8°.

Chaque point de la figure de pôle est la projection de l'intensité d'une réflexion de Bragg pour une position angulaire donnée de l'échantillon. Les données expérimentales ont été corrigées du bruit de fond.

Des techniques de diffraction de rayons X en réflexion ont été utilisées afin d'appréhender la cinétique d'oxydation des films métalliques de nickel sous différentes conditions expérimentales. Tout d'abord, après chaque traitement thermique, des analyses *ex situ* ont été effectuées afin de vérifier la présence des phases de Ni et de NiO. Des diagrammes de diffraction ont été enregistrés à température ambiante sur un diffractomètre Siemens-Bruker D5000 en géométrie de type Bragg-Brentano, utilisant la radiation K α du cuivre (longueur d'onde = 1,5418

Å) et équipé d'un monochromateur arrière et de fentes de Soller. Les données ont été collectées sur un domaine angulaire $36 - 46^\circ$ en 2θ avec un pas de $0,02^\circ$ en 2θ afin de mesurer l'intensité des réflexions de Bragg (111) des phases de Ni et de NiO. En utilisant une procédure d'ajustement de profils [Muller, 2003], des analyses des raies de réflexion ont été effectuées afin d'extraire la taille moyenne des cristallites de Ni et de NiO après chaque traitement thermique (les données expérimentales ont été corrigées de l'élargissement instrumental).

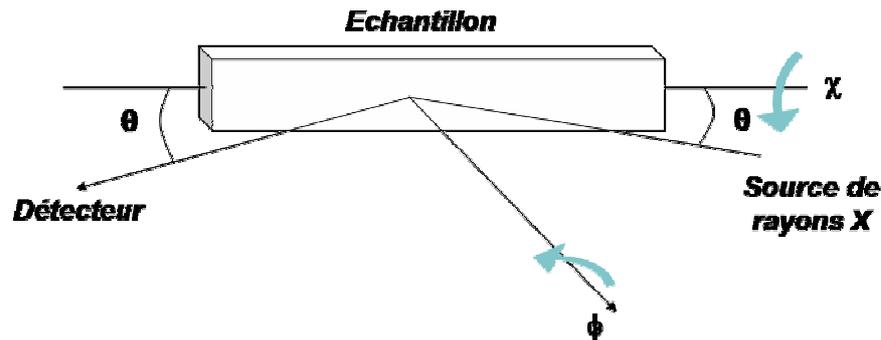


Figure B-2-1 : Diffractomètre de rayons X 4-cercles monté en géométrie de Schuler et permettant des analyses de texture.

De plus, des expériences de diffraction de rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre Bruker D8 équipé d'un four Anton-Parr HTK 1200N permettant des mesures en température sous atmosphère contrôlée (collaboration avec l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide à Villeneuve d'Ascq). Les conditions expérimentales étaient les suivantes : après un recuit sous vide à 25°C jusqu'à la température souhaitée (400 ou 500°C) (vitesse de montée en température = $18^\circ\text{C}/\text{min}$), un traitement isotherme a été appliqué sous oxygène pur. Les données ont été collectées toutes les 10 secondes en utilisant un détecteur linéaire (Bruker Vantec 1) sur le domaine angulaire $36 - 46^\circ$ en 2θ avec un pas de $0,00741^\circ$ en 2θ . Une analyse des raies de diffraction a été menée afin d'appréhender la dépendance, en temps et en température, de la taille de cristallites de Ni et de NiO.

2.2.2. Caractérisation électrique

2.2.2.1. Mesure de résistance carrée

Une étude préliminaire, consistant à mesurer la résistance carrée, a été menée sur les échantillons avant et après oxydation afin d'évaluer l'impact des conditions d'obtention de l'oxyde. Il est possible de mesurer la résistivité électrique d'un matériau déposé en couche mince sur une pleine tranche en déterminant au préalable sa résistance carrée. La résistance carrée d'un matériau est généralement mesurée par une méthode "4 pointes" dont le principe est expliqué sur

Chapitre 2 : Structures résistives élémentaires : optimisation des étapes technologiques en vue d'une amélioration des performances électriques

la Figure B-2-2. Quatre pointes équidistantes (espacées d'une distance s) et alignées, numérotées de 1 à 4, sont posées sur la surface de l'échantillon. Les deux pointes externes (1 et 4) imposent le courant et les deux pointes internes (2 et 3) mesurent la tension correspondante. Pour que la méthode soit valable, il faut que :

- $s \gg e$;
- $s \gg$ diamètre des pointes ;
- $s \ll$ dimension du substrat.

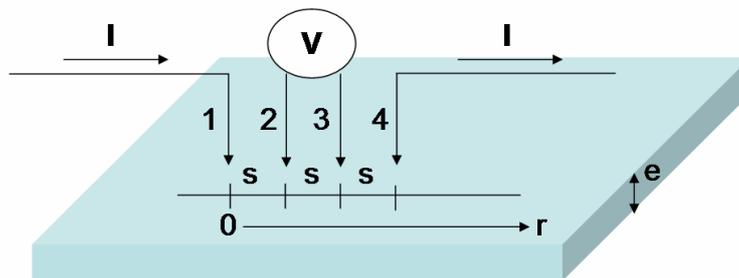


Figure B-2-2 : Représentation schématique de la méthode 4 pointes permettant la mesure de la résistivité d'un matériau en couche mince déposé sur un substrat SiO₂/Si.

Si un courant I est injecté en un point de la couche mince, la résistance d'une couche de largeur dr traversée par ce courant à travers sa section $S = 2 \times \pi \times r \times e$, située à une distance r du point d'application du courant est, si les lignes de courant sont supposées parallèles à la surface, $dR = \rho \frac{dr}{2\pi r e}$. La différence de potentiel entre deux points A et B est alors :

$$V_A - V_B = I \int_{I_A}^{I_B} \rho \frac{dr}{2\pi r e} = \frac{\rho I}{2\pi r e} \ln \frac{r_B}{r_A}$$

La différence de potentiel entre les points 2 et 3 s'écrit donc, en considérant $-I$ sortant par la pointe 4 : $V_3 - V_2 = -I \int_s^{2s} \rho \frac{dr}{2\pi r e} = -\frac{\rho I}{2\pi r e} \ln 2$. Il faut également considérer le courant $+I$ qui entre par la pointe 3.

En tenant compte des contributions négatives et positives, la résistance carrée est par définition $R_{carrée} = \frac{\rho}{e}$, ainsi la relation suivante est finalement obtenue :

$$R_{\text{carrée}} = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{V}{I} \approx 4,53 \frac{V}{I}$$

2.2.2.2. Mesures courant-tension

Des caractéristiques courant-tension $I(V)$ ont été mesurées sur des structures MRM Métal/Oxyde Résistif/Métal à l'aide d'un analyseur AixACCT 2000 utilisant des tensions triangulaires. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'une station de prise de contact sous pointes (Prober Electroglass EG 2001X). La Figure B-2-3 présente sommairement le mode opératoire utilisé quel que soit le type de caractérisation électrique effectué. Le système de mesure est relié à la structure MRM par l'intermédiaire de pointes en tungstène, chacune d'elles étant positionnée à l'aide d'un micromanipulateur sur l'une des électrodes. Dès lors, l'application de la tension de mesure s'effectue par l'intermédiaire d'une connectique adaptée. Grâce à ces mesures, le comportement résistif des films de NiO a été évalué et les tensions de commutation (V_{set} et V_{reset}) ont été extraites. De plus, les valeurs des résistances faible (R_{ON}) et forte (R_{OFF}) ont été déduites des pentes des caractéristiques $I(V)$.

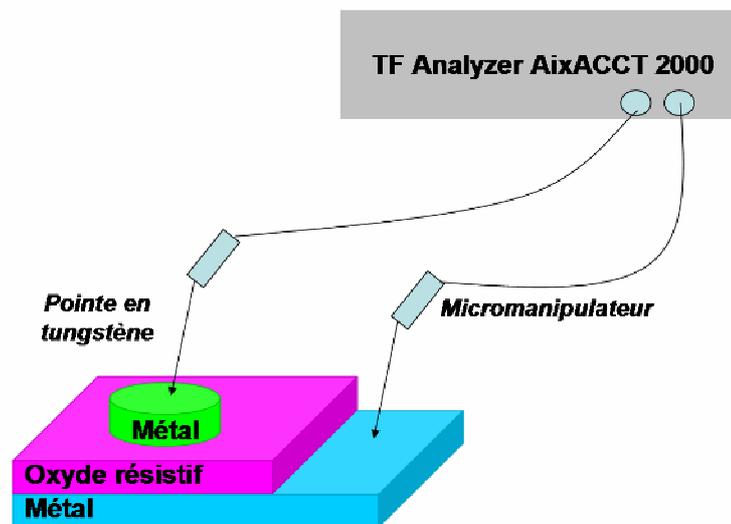


Figure B-2-3 : Mesure des caractéristiques électriques des oxydes résistifs : le système d'acquisition est relié aux électrodes par l'intermédiaire de pointes conductrices positionnées à l'aide de micromanipulateurs.

2.3. Empilements simples NiO/Ni/SiO₂/Si₃N₄/Si

2.3.1. Caractérisation microstructurale

Des diagrammes de diffraction de rayons X ont été collectés en mode θ - 2θ sur des couches non oxydées de Ni de 24 ou 100 nm d'épaisseur initiale. Comme l'illustre la Figure B-2-4a, les profils des raies de diffraction de rayons X $(111)_{\text{Ni}}$ du nickel montrent qu'une couche de Ni

Chapitre 2 : Structures résistives élémentaires : optimisation des étapes technologiques en vue d'une amélioration des performances électriques

de 100 nm d'épaisseur présente une texture plus forte le long de la direction [111] comparativement à une couche de 24 nm (Figure B-2-4a). De plus, en interprétant la largeur de la raie de diffraction $(111)_{Ni}$ en terme de taille de cristallites, on constate que la couche de 24 nm est composée de cristallites plus petits (≈ 10 nm) comparés à ceux de la couche de 100 nm. Des analyses complémentaires de texture ont été effectuées sur des couches de 100 nm de Ni non oxydées. Tout d'abord, la figure de pôle $\{111\}_{Ni}$ donne une information qualitative sur l'orientation des films non oxydés (Figure B-2-4b). En effet, le maximum d'intensité de la réflexion de Bragg $(111)_{Ni}$ est au centre de la figure de pôle, les directions [111] des cristallites étant dispersées sur un cône de révolution centré sur la normale au substrat et avec environ 5° de largeur à mi-hauteur. D'autre part, la figure de pôle $\{200\}_{Ni}$ révèle une texture plus faible avec une orientation aléatoire des directions [200] autour de la normale au substrat (Figure B-2-4c). Ainsi, les deux figures de pôle $\{111\}_{Ni}$ et $\{200\}_{Ni}$ révèlent la forte texture de fibre [111] de la couche de nickel.

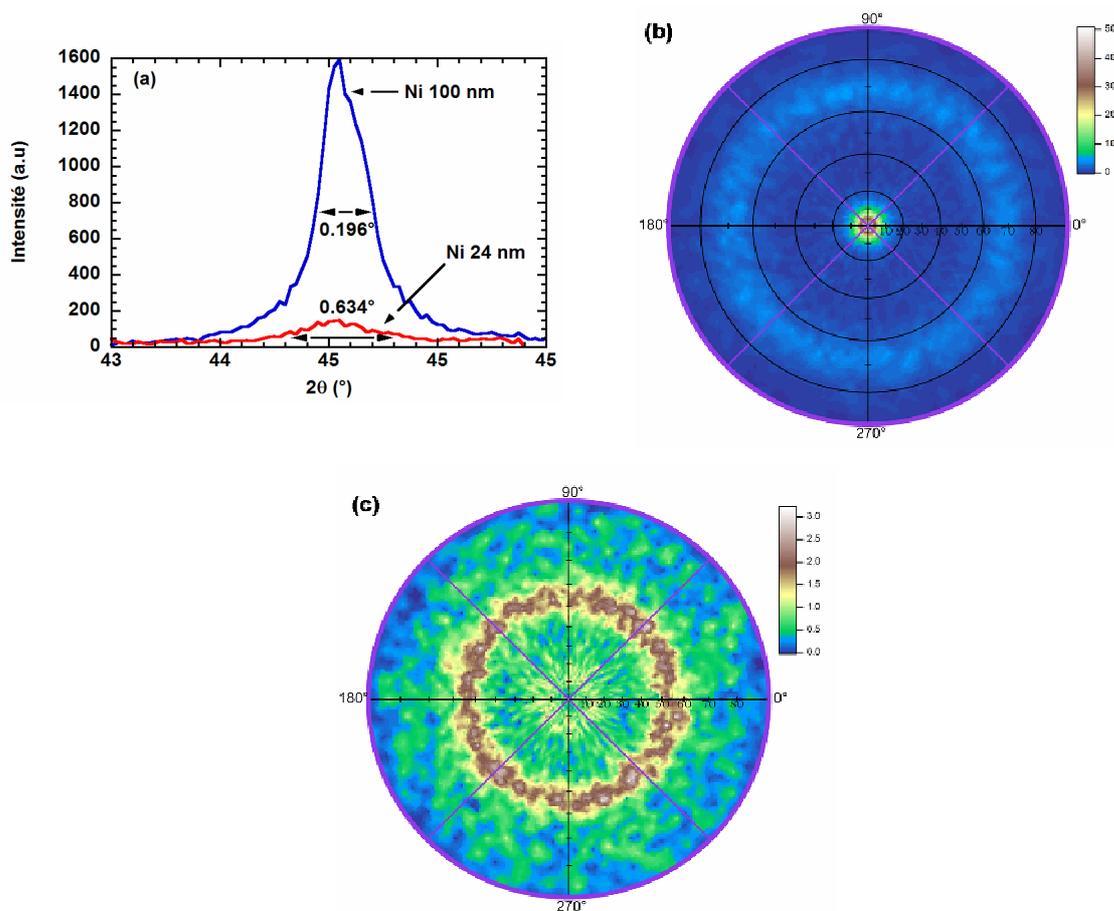


Figure B-2-4 : (a) Influence de l'épaisseur de la couche de nickel (24 ou 100 nm) sur le profil de la raie de diffraction de rayons X (111). Figures de pôle $\{111\}_{Ni}$ (b) et $\{200\}_{Ni}$ (c) de films de nickel non oxydés de 100 nm d'épaisseur.

2.3.2. Conditions d'oxydation

Différents traitements, effectués grâce à des recuits thermiques rapides, ont été réalisés afin d'oxyder le film métallique en évitant la consommation totale du film de Ni utilisé comme électrode inférieure. La microstructure ainsi que l'épaisseur de la couche de NiO ont été modifiées en jouant sur les paramètres technologiques tels que le temps d'oxydation, la température et la pression partielle d'oxygène. Le Tableau B-2-1 répertorie les différentes conditions utilisées.

	Paramètres technologiques		
	Température (°C)	Atmosphère oxydante	Temps d'oxydation t (s)
Conditions expérimentales	200, 300, 400	20 ou 500 ppm O ₂ O ₂ pur	10 ≤ t ≤ 1 800

Tableau B-2-1 : Résumé des différentes conditions de recuit thermique rapide utilisées pour l'oxydation de couches de nickel de 24 ou 100 nm d'épaisseur initiale.

Après oxydation, une électrode supérieure en Pt ou en Ni a été déposée par pulvérisation à travers un masque composé d'un grand nombre de motifs circulaires dont le diamètre variait de 1 000 à 160 µm. Cette électrode supérieure a permis d'effectuer une caractérisation électrique des échantillons.

2.3.3. Comportement électrique de type "fusible"

Des caractéristiques courant-tension I(V) ont été mesurées sur les différentes structures MRM obtenues. Ces mesures ont d'abord été réalisées sur des couches de 100 nm de Ni oxydées sous oxygène pur en utilisant un recuit thermique rapide à 400°C durant 30 secondes. Ces caractéristiques ont été mesurées en utilisant des signaux triangulaires appliqués sur des structures Pt/NiO/Ni (diamètre de l'électrode supérieure = 150 µm). Comme l'illustre la Figure B-2-5, le film de NiO obtenu est initialement dans l'état ON (état de faible résistance) sans étape d'électroforming habituellement indispensable pour les films d'oxyde déposés. Quand la tension atteint $V_{reset} = 4,2$ V, le courant décroît brusquement indiquant la commutation de la structure dans l'état OFF (état de forte résistance). La commutation est irréversible puisque la structure reste bloquée dans l'état OFF. En augmentant progressivement la tension, l'empilement

commute finalement dans état de très forte résistance correspondant au claquage du film d'oxyde de nickel.

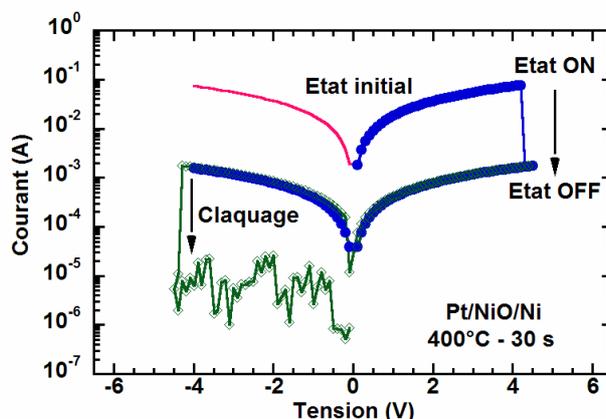


Figure B-2-5 : Caractéristiques I(V) d'une structure Pt/NiO/Ni : le film de NiO a été obtenu par oxydation d'une couche de 100 nm de Ni par recuit thermique rapide à 400°C pendant 30 secondes sous O₂ pur.

2.3.3.1. Influence de la température et du temps d'oxydation

Des caractéristiques I(V) ont été mesurées sur des échantillons constitués d'une couche de 24 ou 100 nm de Ni oxydée, par recuit thermique rapide, sous oxygène pur à différentes températures (200, 300 et 400°C) pour des temps variant entre 10 secondes et 5 minutes. Comme précédemment, une seule commutation a été observée entre l'état de faible résistance et l'état de forte résistance. La Figure B-2-6a présente l'évolution de la tension de commutation V_{reset} en fonction du temps d'oxydation pour différentes températures. Pour les échantillons avec une couche de Ni de 100 nm d'épaisseur initiale, la valeur la plus importante de V_{reset} a été obtenue pour les recuits à 400°C. Pour des recuits à 200°C, aucune commutation n'a été observée. Pour les échantillons avec une couche de Ni de 24 nm, l'évolution de V_{reset} suit la même tendance. En effet, V_{reset} augmente avec la température et le temps d'oxydation. Par exemple, après un recuit de 3 minutes, V_{reset} passe de 3,1 V à 200°C à 3,8 V à 300°C. Il est important de noter qu'aucune commutation n'est observée sur les films de Ni oxydés à 400°C pour des temps supérieurs à 30 secondes.

En plus des tensions de commutation, les valeurs des résistances R_{ON} et R_{OFF} ont pu être extraites à partir des pentes des caractéristiques I(V). Quel que soit le temps d'oxydation, le rapport entre les résistances OFF et ON reste constant : environ 50 et 15 pour les échantillons oxydés à partir d'une couche de nickel de 100 et 24 nm respectivement (Figure B-2-6b).

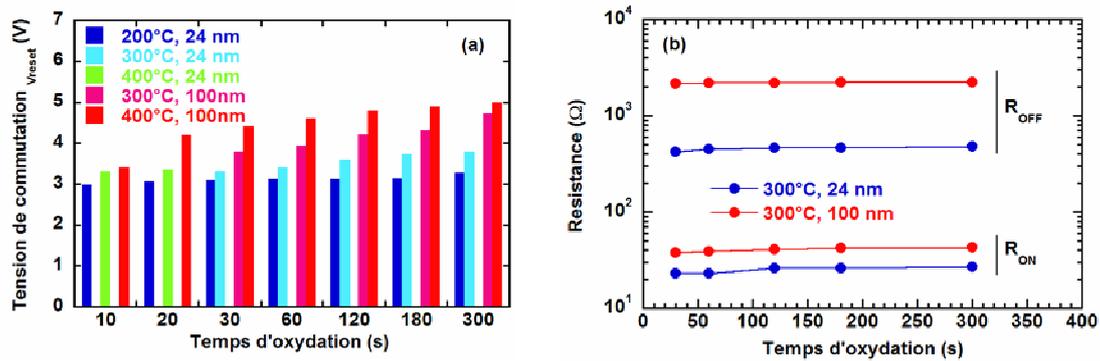


Figure B-2-6 : (a) Evolution en fonction du temps d'oxydation de la tension de commutation V_{reset} pour les structures Pt/NiO/Ni. (b) Variation des résistances ON et OFF en fonction du temps d'oxydation pour des couches de Ni d'épaisseur initiale 24 ou 100 nm oxydées à 300°C sous oxygène pur.

2.3.3.2. Influence de l'atmosphère oxydante

Des caractéristiques $I(V)$ ont également été mesurées sur des échantillons avec une couche de Ni de 24 ou 100 nm d'épaisseur initiale et oxydée sous différentes atmosphères (20 et 500 ppm O_2 ; oxygène pur) par recuit thermique rapide à 200 et 400°C pour des temps variant entre 30 secondes et 3 minutes. La tendance générale est l'accroissement de V_{reset} avec l'augmentation de la pression partielle d'oxygène (Figure B-2-7). La tension de commutation varie de 2,2 V, pour une couche de 24 nm de Ni oxydée à 200°C durant 30 secondes sous 20 ppm d' O_2 , à 5 V, pour une couche de 100 nm de Ni oxydée à 400°C durant 3 minutes sous oxygène pur. Pour certaines conditions d'oxydation, aucune commutation n'a été observée notamment pour une couche de 24 nm de Ni oxydée plus de 30 secondes à 400°C sous oxygène pur. Une fois de plus, le rapport entre les résistances OFF et ON reste constant quelle que soit la pression partielle d'oxygène. La Figure B-2-7 permet d'appréhender les conditions expérimentales nécessaires à la croissance d'un film d'oxyde de nickel dont les tensions de commutation sont compatibles avec les applications mémoires.

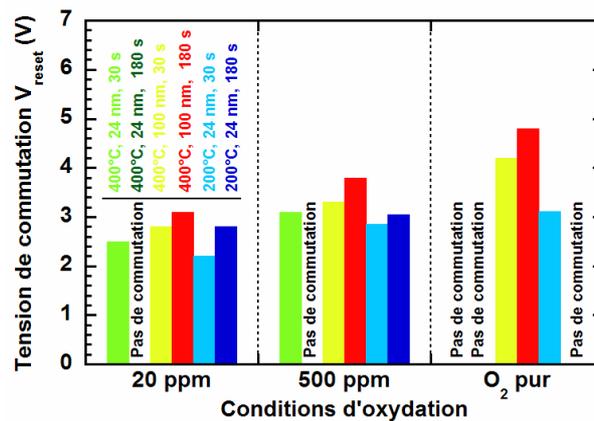


Figure B-2-7 : Distribution de la tension de commutation V_{reset} pour des structures Pt/NiO/Ni obtenues sous différentes atmosphères oxydantes (recuit thermique rapide à 200, 300 et 400°C).

2.3.3.3. Influence de la nature de l'électrode supérieure

Des caractéristiques Courant-Tension $I(V)$ ont été mesurées sur des structures MRM dont la couche de NiO a été obtenue par oxydation d'un film de 100 nm de Ni à 400°C durant 3 minutes sous oxygène pur. Ces échantillons ont été recouverts par une électrode supérieure en Ni en remplacement du platine. Ces caractérisations ont permis d'évaluer l'impact de la nature de l'électrode supérieure sur les propriétés électriques. Quelles que soient les conditions d'oxydation, le comportement électrique observé est identique à celui obtenu sur les empilements recouverts d'une électrode supérieure en Pt. Comme l'illustre la Figure B-2-8, le film de NiO est initialement dans l'état ON sans étape d'électroforming. Quand la tension atteint 2,8 V, le courant décroît brusquement indiquant la commutation de la structure vers l'état OFF. La commutation est irréversible puisque la structure reste bloquée dans cet état. En augmentant la tension appliquée, l'empilement commute finalement dans un état de très haute résistance de manière tout à fait similaire à ce qui a été observé sur les structures Pt/NiO/Ni.

Cette étude a donc permis de montrer que la nature de l'interface électrode supérieure/oxyde n'est probablement pas à l'origine du comportement de type "fusible". Ce sont les caractéristiques microstructurales intrinsèques de la couche de NiO qui peuvent très certainement expliquer la commutation irréversible de la structure.

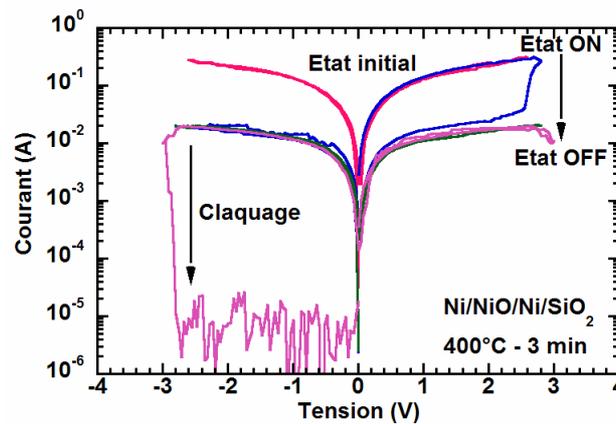


Figure B-2-8 : Caractéristique I(V) d'une structure Ni/NiO/Ni : le film de NiO a été obtenu par oxydation d'une couche de 100 nm de Ni à 400°C pendant 3 minutes sous O₂ pur.

2.3.4. Microstructure des couches et cinétique d'oxydation

2.3.4.1. Analyse de texture

Des analyses similaires à celles menées sur les couches de Ni non oxydées ont été effectuées sur des films de NiO obtenus par oxydation (film de 100 nm d'épaisseur) à 400°C durant 2 minutes sous oxygène pur. Sur la figure de pôle $\{111\}_{\text{NiO}}$ (Figure B-2-9), le maximum d'intensité est centré, le reste de l'intensité étant dispersé sur un large domaine angulaire. Cette distribution d'intensité met clairement en évidence la texture de la couche de NiO selon la direction [111]. Il est important de signaler que la texture [111] de la couche de NiO est plus faible que celle de la couche de Ni. Par conséquent, l'orientation cristallographique des grains de NiO semble être conditionnée par la texture de la couche de Ni sous jacente puisque l'oxyde de nickel croît préférentiellement dans la direction [111] parallèle à la normale au substrat.

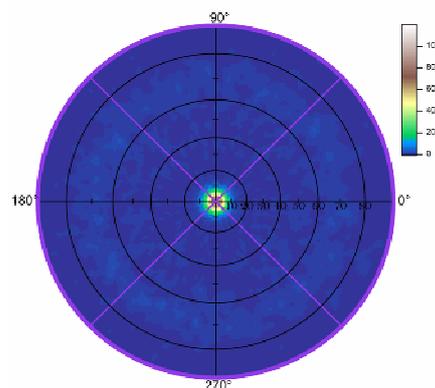


Figure B-2-9 : Figure de pôle $\{111\}_{\text{NiO}}$; l'oxyde de nickel a été obtenu par oxydation d'une couche de 100 nm de Ni à 400°C durant 2 minutes sous O₂ pur.

2.3.4.2. Observations par MET

Des observations par MET ont été menées sur des empilements obtenus sous différentes conditions d'oxydation. Les Figure B-2-10a et B-2-10b présentent les sections transverses d'un échantillon constitué d'une couche de nickel oxydée sous oxygène pur à 400°C durant 30 secondes et recouverte d'une électrode supérieure en platine. Les observations mettent en évidence un empilement de plusieurs couches avec différents contrastes (Figure B-2-10a). Les analyses de spectroscopie dispersive en énergie de rayons X (EDS) permettent d'évaluer la composition chimique pour chaque film et de mettre en évidence la présence d'une couche riche en Ni au-dessus d'une couche riche en Si. Malheureusement, le détecteur EDS utilisé n'était pas sensible aux éléments légers tels que l'oxygène. Par conséquent, la présence de NiO n'a pas pu être confirmée par ces analyses.

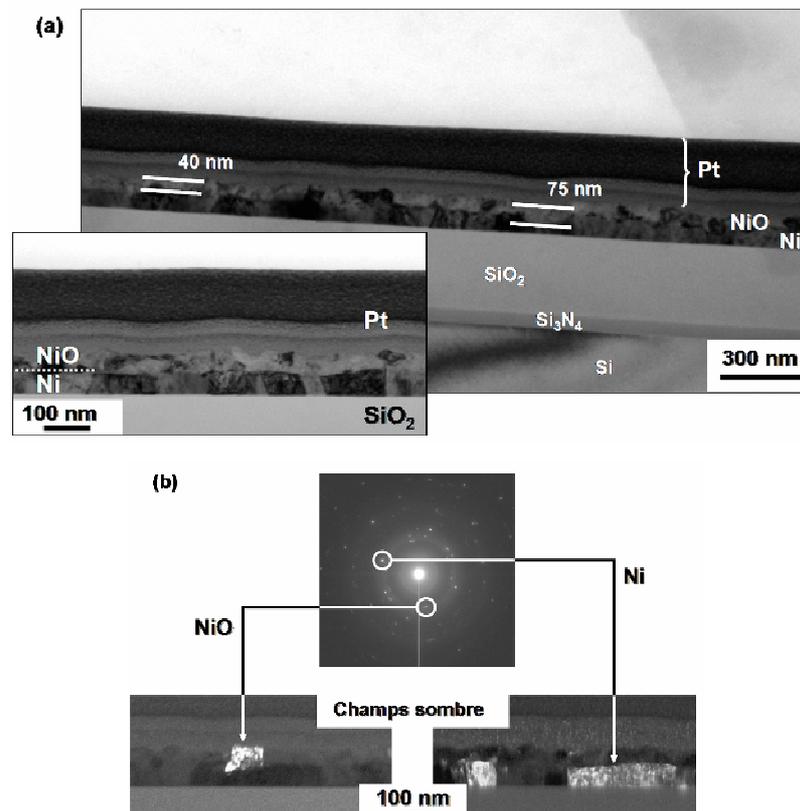


Figure B-2-10 : (a) Coupe transverse de l'empilement Pt/NiO/Ni/SiO₂ observée en microscopie électronique en transmission : le film de NiO a été obtenu par oxydation à 400°C durant 30 secondes sous oxygène pur. (b) Diffraction par sélection d'aire (SAED) et images en champs sombre correspondant aux réflexions (111)_{NiO} et (200)_{Ni}.

Afin de confirmer la présence de NiO, des expériences de diffraction électronique en aire sélectionnée (SAED, Selected Area Electron Diffraction) ont été menées avec le plus petit

diaphragme disponible sur le microscope. Bien que ce diaphragme soit trop large pour sélectionner une seule couche, la présence de NiO a été confirmée. En effet, quelques distances inter-réticulaires de NiO, telle que $d_{(111)}[\text{NiO}]$, (fiche de diffraction de poudre, PDF no. 47-1049) diffèrent suffisamment des distances caractéristiques des couches voisines de NiO pour permettre de l'identifier sans ambiguïté. Un raisonnement similaire basé sur les distances inter-réticulaires de Ni (PDF no. 04-0850) a permis de confirmer la présence d'une couche de nickel. De plus, des expériences d'imagerie en champs sombre ont été réalisées en utilisant les taches de diffraction correspondant aux distances $d_{(111)}[\text{NiO}] = 2,412 \text{ \AA}$ ou $d_{(200)}[\text{NiO}] = 1,762 \text{ \AA}$ (Figure B-2-10b). Ces expériences ont définitivement confirmé la formation du NiO et ont permis de localiser les couches de Ni et NiO au sein de l'empilement.

Les épaisseurs moyennes des couches de Ni et de NiO sont de l'ordre de 70 et 60 nm respectivement. Comme l'illustre la coupe transverse observée par MET (Figure B-2-10a), une large dispersion de l'épaisseur de la couche de NiO, allant de 40 à 75 nm, a été observée, indiquant ainsi une rugosité importante au niveau des électrodes. Le film de Ni est dense et constitué de grains colonnaires avec une taille moyenne de 350 nm parallèlement à la surface. Des expériences de microdiffraction ont montré une orientation préférentielle de la couche de Ni selon la direction cristallographique [111] parallèle à la normale au substrat, en accord avec les analyses de texture (*cf.* §2.2.3.1.). De plus, l'interface Ni/SiO₂ est plane et sans défaut alors que les interfaces Pt/NiO et NiO/Ni sont rugueuses. La couche de NiO est constituée de grains plus petits (taille moyenne de 120 nm) comparés à ceux de la couche de nickel.

2.3.4.3. Analyses de diffraction de rayons X

Une analyse détaillée de l'oxydation du nickel par recuit thermique rapide a été réalisée à partir des diagrammes de diffraction collectés sur des films de 100 nm de Ni après oxydation à 400°C sous oxygène pur pour des temps variant entre 10 secondes et 30 minutes. Sur la Figure B-2-13a, les variations concomitantes des intensités diffractées des phases de Ni et de NiO ont été observées en fonction du temps d'oxydation. Ces analyses indiquent que le film métallique de Ni est progressivement consommé lors de la croissance de NiO. De plus, les profils des raies de diffraction ont été ajustés individuellement, en utilisant le programme Winplotr [Roissnel, 2001], afin d'extraire l'évolution, en fonction du temps, de l'intensité intégrée et de la largeur à mi-hauteur (FWHM, Full Width at Half Maximum) des réflexions $(111)_{\text{NiO}}$ et $(111)_{\text{Ni}}$. Comme l'illustre les Figure B-2-13a et b, l'évolution du rapport des intensités maximales des réflexions $(111)_{\text{Ni}}$ et $(111)_{\text{NiO}}$, en fonction du temps, révèle qu'après une oxydation initiale rapide, une oxydation plus lente est observée.

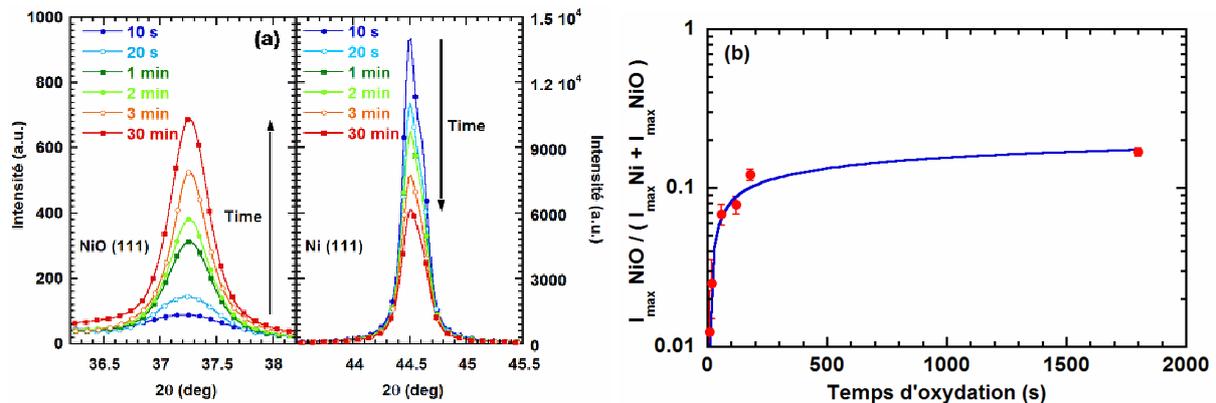


Figure B-2-11 : (a) Evolution en fonction du temps d'oxydation des réflexions (111) de NiO (à gauche) et (111) de Ni (à droite). (b) Variation, en fonction du temps d'oxydation, du rapport des intensités diffractées $I_{NiO}/(I_{Ni} + I_{NiO})$ ajusté par une loi logarithmique (trait continu).

Par ailleurs, on constate que la largeur intégrale β (reliée à la largeur à mi-hauteur) de la réflexion de Bragg (111)_{NiO} décroît avec le temps d'oxydation (Figure B-2-12). La largeur intégrale peut être reliée à la taille des cristallites en utilisant la formule de Scherrer modifiée $\beta = \lambda / (D \times \cos \theta)$, D étant la taille apparente des cristallites (dans le cas présent, les données ont été corrigées des largeurs instrumentales et les effets de microdéformation locale n'ont pas été pris en compte) [Muller, 2003]. Par conséquent, la diminution du paramètre β est associée à l'augmentation de la taille des cristallites avec le temps d'oxydation.

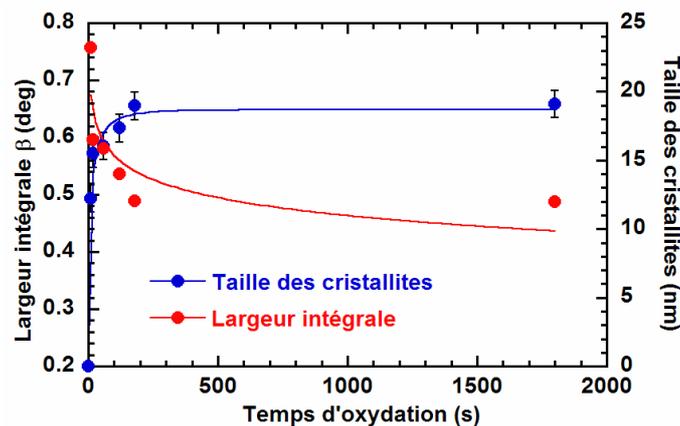


Figure B-2-12 : Variation, en fonction du temps d'oxydation, de la largeur intégrale β de la réflexion (111)_{NiO} associée à l'évolution de la taille moyenne des cristallites de NiO.

2.3.5. Expériences de diffraction de rayons X *in situ*

En complément des analyses précédentes, des expériences de diffraction de rayons X *in situ* ont été effectuées afin de déterminer l'influence de la température et du temps de recuit sur la

Chapitre 2 : Structures résistives élémentaires : optimisation des étapes technologiques en vue d'une amélioration des performances électriques

cinétique d'oxydation. Ces analyses ont été effectuées sur des couches de Ni de 100 nm d'épaisseur. Avant oxydation, les films métalliques de nickel ont tout d'abord été recuits sous vide dans un four installé sur le diffractomètre et les diagrammes de diffraction ont été collectés de 25°C à 400 ou 500°C. Cette étape permettait d'éviter une oxydation partielle du film pendant la montée en température. Comme l'illustre la Figure B-2-13a, l'évolution en fonction de la température de la réflexion de Bragg (111)_{Ni} révèle une augmentation importante de l'intensité entre 25 et 400°C. En utilisant une procédure d'ajustement des profils, l'intensité intégrée (Figure B-2-13b) et la largeur intégrale β (Figure B-2-13c) ont été extraites. Ces deux évolutions indiquent une cristallisation de la couche de Ni et une augmentation de la taille moyenne des cristallites de Ni au dessus de 100°C. Le même comportement a été observé sur les échantillons recuits jusqu'à 500°C.

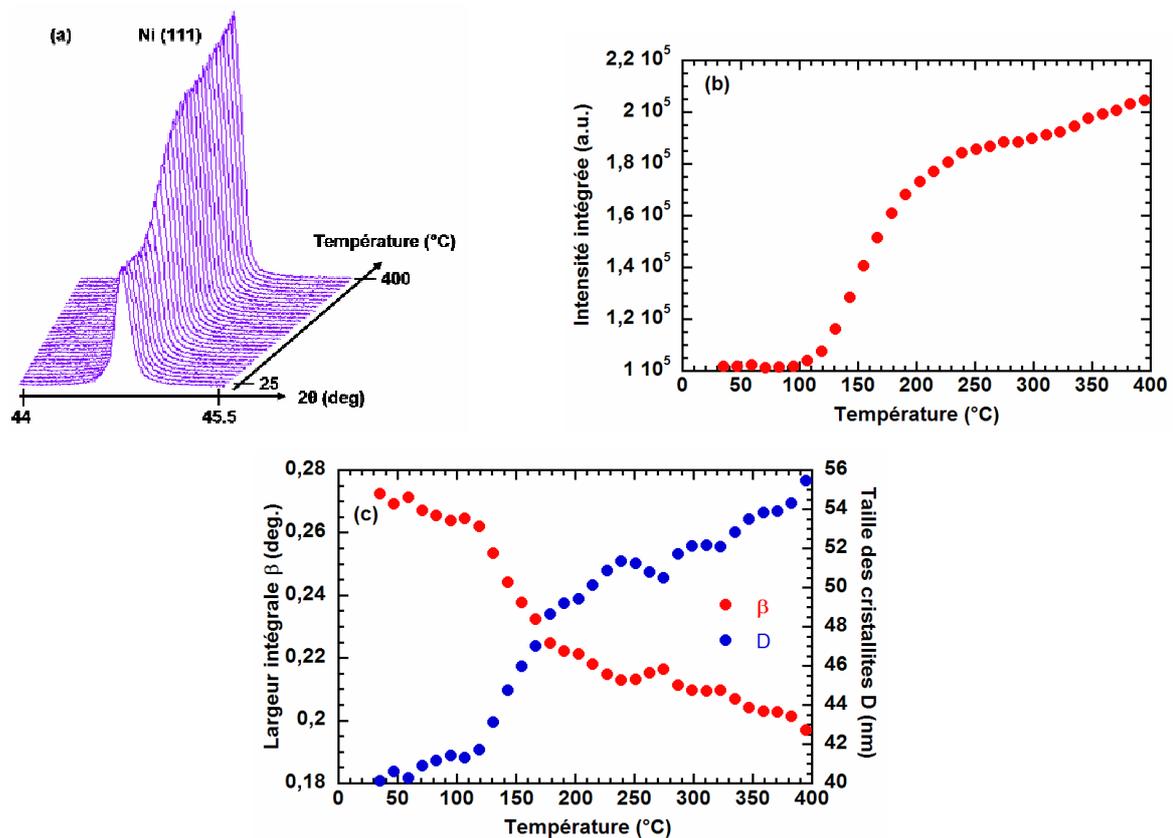


Figure B-2-13 : (a) Evolution en fonction de la température de la réflexion (111) d'une couche de nickel déposée sur un substrat SiO₂/Si₃N₄/Si et chauffée sous vide jusqu'à 400°C. En utilisant une procédure d'ajustement de profils, l'intensité intégrée de la réflexion (111)_{Ni} a été suivie en fonction de la température. (c) La diminution de la largeur intégrale β est associée à une augmentation de la taille des cristallites.

Dans une seconde étape, des diagrammes de diffraction ont été collectés en isotherme pendant 15 heures sous oxygène pur. Le domaine angulaire a été limité à $36-46^\circ$ en 2θ , contenant les réflexions $(111)_{\text{Ni}}$ et $(111)_{\text{NiO}}$. Quelle que soit la température, des variations concomitantes d'intensité des réflexions (111) de Ni et NiO ont été observées en fonction du temps d'oxydation (Figure B-2-14a). La Figure B-2-14b présente la variation à 400°C , en fonction du temps, de l'intensité intégrée des raies $(111)_{\text{Ni}}$ et $(111)_{\text{NiO}}$. Ces évolutions indiquent que le film métallique de Ni est progressivement consommé lors de la formation de NiO jusqu'à disparition totale de la couche de nickel. Le même comportement est observé à 500°C avec, toutefois, une cinétique d'oxydation plus rapide.

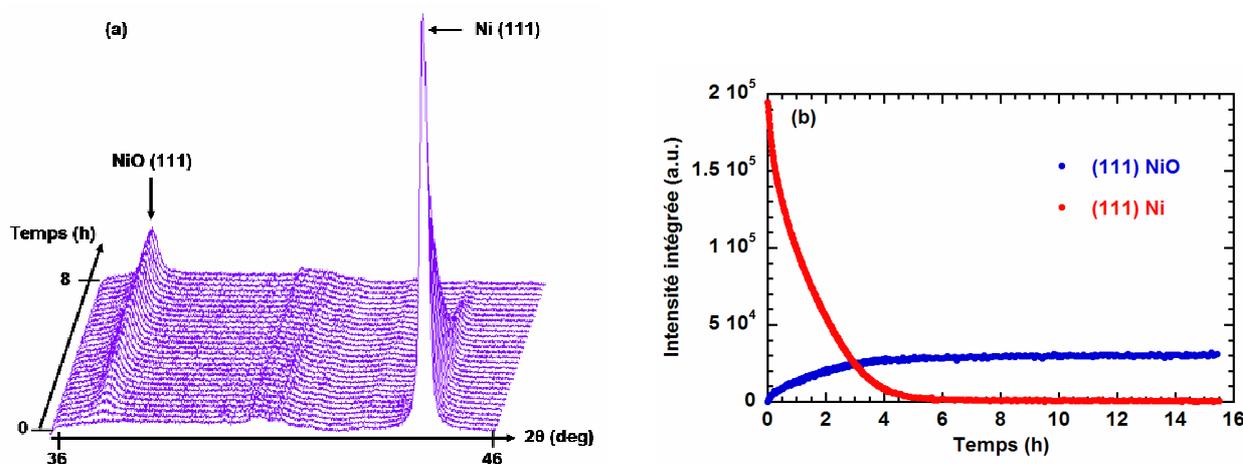


Figure B-2-14 : (a) Variations concomitantes des réflexions (111) de Ni et NiO en fonction du temps d'oxydation à 400°C . L'évolution de l'intensité intégrée est présentée sur la figure (b).

La Figure B-2-15a présente la variation en fonction du temps, à 400 et à 500°C , du rapport de l'intensité intégrée de la raie $(111)_{\text{NiO}}$ $I(t)/I_\infty (t \rightarrow \infty)$ entre un temps t et le temps final (c'est-à-dire $t \rightarrow \infty$) après la consommation totale de la couche de Ni. Ces rapports mettent en évidence une cinétique d'oxydation plus rapide avec l'augmentation de température. La Figure B-2-15b montre que la taille moyenne des cristallites D , calculée à partir de la largeur intégrale β de la raie $(111)_{\text{NiO}}$, dépend fortement du temps d'oxydation.

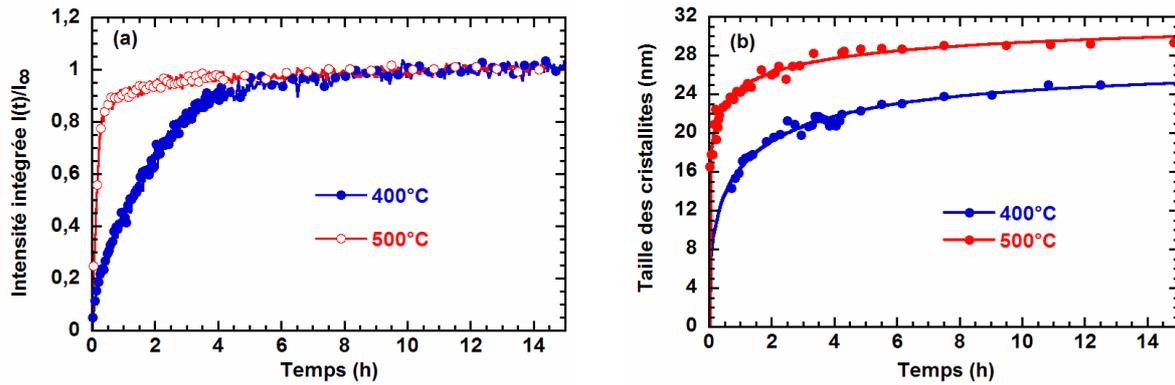


Figure B-2-15 : (a) Evolution en fonction du temps d'oxydation de l'intensité intégrée de la raie de diffraction (111) de NiO à 400 et 500°C. (b) A partir d'une analyse de profils, les largeurs intégrales des raies de diffraction ont pu être extraites et interprétées en terme de taille de cristallites de l'oxyde de nickel.

La croissance et la nucléation des particules en isotherme sont habituellement décrites par la théorie de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) [Hulbert, 1969 ; Mittemeijer, 1992 ; Isa, 2005]. Ce modèle donne l'évolution en fonction du temps du volume $V(t)$ de la phase formée. Dans le cas présent, l'évolution dans le temps de la taille de cristallites D de NiO a été ajustée en utilisant une équation de type JMAK : $D(t) = D_{\infty} [1 - \exp(-k \times t^n)]$, D_{∞} correspondant à la taille finale des cristallites quand $t \rightarrow \infty$ [Isa, 2005]. L'ajustement satisfaisant des données expérimentales présentées sur la Figure B-2-15b indique que la croissance des cristallites de NiO est correctement décrite par le modèle JMAK. Le Tableau B-2-2 rassemble les paramètres du modèle pour chaque température (c'est-à-dire 400 et 500°C). Les paramètres n et k de ce modèle sont respectivement le coefficient JMAK et le taux de croissance dépendants de la température. Le taux de croissance k est d'environ 1 à 400°C et passe à 1,4 à 500°C. De plus, la taille des cristallites est aussi influencée par la température : à 400°C, $D_{\infty} \approx 26$ nm alors qu'à 500°C, $D_{\infty} \approx 32$ nm. Ces résultats indiquent clairement que la cinétique d'oxydation et la croissance des cristallites de NiO sont significativement accélérées à 500°C.

Chapitre 2 : Structures résistives élémentaires : optimisation des étapes technologiques en vue d'une amélioration des performances électriques

	T(°C)	D _∞ (nm)	k	n
Conditions du recuit thermique rapide	400	19,6	8,8	0,35
Conditions <i>in situ</i>	400	26,5	1	0,41
	500	32,4	1,4	0,22

Tableau B-2-2 : Paramètres du modèle Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) décrivant la nucléation/croissance des cristallites de NiO ($D(t) = D_{\infty} [1 - \exp(-k \times t^n)]$).

2.3.6. Comparaison des conditions d'oxydation

La Figure B-2-16 compare la croissance des cristallites de NiO en fonction du temps d'oxydation (< 2 heures) (i) pour des films de nickel recuits à 400 et 500°C (expériences de diffraction *in situ*) et (ii) pour une couche de Ni directement exposée à une atmosphère oxydante (expériences de diffraction *ex situ*). A 400°C, la différence entre les taux de croissance k indique que la cinétique d'oxydation est plus rapide pour les échantillons directement exposés à une atmosphère oxydante (Tableau B-2-2). La principale différence entre les deux analyses réside dans le traitement thermique de la couche de nickel avant l'oxydation. En outre, à 400°C après 30 minutes sous oxygène pur, la taille des cristallites est d'environ 14 nm quand le film de Ni est recuit sous vide alors qu'elle est de 21 nm sans recuit de Ni avant oxydation. Ces analyses démontrent que la cinétique d'oxydation de la couche de nickel dépend fortement de sa microstructure, qui peut être modifiée par des traitements thermiques pré-oxydation.

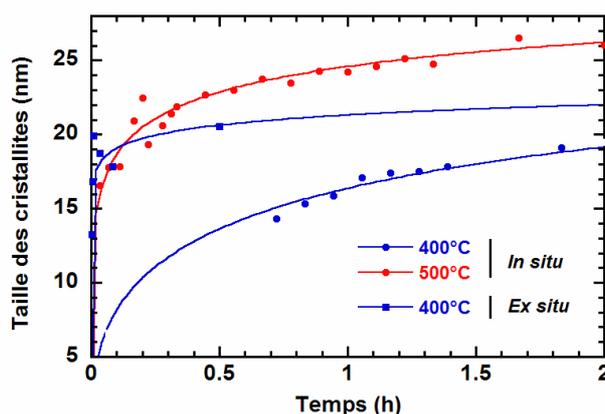


Figure B-2-16 : Evolution en fonction du temps d'oxydation des tailles de cristallites de l'oxyde de nickel obtenues à partir des analyses de diffraction de rayons X *ex situ* et *in situ*.

2.3.7. Synthèse

Dans cette partie, nous allons tenter d'établir des corrélations entre les caractéristiques électriques et microstructurales des empilements Pt/NiO/Ni et les conditions expérimentales (temps d'oxydation, température, pression partielle d'oxygène et épaisseur initiale de la couche de

Chapitre 2 : Structures résistives élémentaires : optimisation des étapes technologiques en vue d'une amélioration des performances électriques

nickel) [Courtade, 2008 ; Courtade, 2006]. Les Tableaux B-2-3a et b rassemblent les conditions expérimentales, indiquent la présence des couches de Ni et de NiO (détectées par diffraction de rayons X) et rappellent la tension de commutation V_{reset} de la structure (quand la commutation est observée).

(a) 100 nm Ni		200°C			300°C			400°C		
		30 s	180 s	300 s	30 s	180 s	300 s	30 s	180 s	300 s
PO ₂	O ₂ pur	PC	PC	PC	C	C	C	C	C	C
		-	-	-	3,8 V	4,3 V	4,7 V	4,4 V	4,9 V	5 V
		Ni	Ni	Ni	NiO/Ni	NiO/Ni	NiO/Ni	NiO/Ni	NiO/Ni	NiO/Ni
	500 ppm O ₂	PC	PC					C	C	
		-	-					3,3 V	3,8 V	
		Ni	Ni					NiO/Ni	NiO/Ni	
20 ppm O ₂	PC	PC					C	C		
	-	-					2,9 V	3,3 V		
	Ni	Ni					NiO/Ni	NiO/Ni		

(b) 24 nm Ni		200°C			300°C			400°C		
		30 s	180 s	300 s	30 s	180 s	300 s	30 s	180 s	300 s
PO ₂	O ₂ pur	C	PC	C	C	C	C	PC	PC	PC
		3,1 V	3,2 V	3,3 V	3,7 V	4,3 V	3,8 V	-	-	-
		NiO/Ni	NiO/Ni	NiO/Ni	NiO/Ni	NiO/Ni	NiO/Ni	NiO	NiO	NiO
	500 ppm O ₂	C	C					C	PC	
		2,8 V	3,1 V					3,2 V	-	
		NiO/Ni	NiO/Ni					NiO/Ni	NiO	
20 ppm O ₂	C	C					C	PC		
	2,2 V	2,7 V					2,5 V	-		
	NiO/Ni	NiO/Ni					NiO/Ni	NiO		

Tableau B-2-3 Résumé du comportement électrique et des caractéristiques microstructurales des empilements Pt/NiO/Ni constitués d'un film de nickel de 100 (a) ou 24 nm (b) d'épaisseur initiale (PC = pas de commutation; C = commutation; la tension de reset V_{reset} est donnée uniquement lorsque la commutation a été observée).

Chapitre 2 : Structures résistives élémentaires : optimisation des étapes technologiques en vue d'une amélioration des performances électriques

Les caractérisations électriques présentées précédemment mettent en évidence que le phénomène de commutation n'est pas systématique d'un empilement à l'autre. Cette variabilité de comportement peut être reliée aux différences microstructurales de la couche de Ni avant l'étape d'oxydation. Des commutations ont été observées pour des couches de 24 nm de Ni oxydées à 200°C alors qu'aucun changement de résistance n'a été observé pour des films de 100 nm de Ni recuits dans les mêmes conditions. Ce comportement particulier peut trouver une origine dans les différences d'épaisseur et de microstructure de la couche de Ni qui influent sur la cinétique d'oxydation. Comme l'illustre la Figure B-2-4, les couches de 24 nm de nickel sont constituées de cristallites plus petits dont la texture est plus faible le long de la direction [111] comparativement aux couches de 100 nm. Par conséquent, la croissance du film de NiO semble être conditionnée par la texture et la taille des cristallites de la couche initiale de nickel :

- Tout d'abord, les analyses de texture (*cf.* Figure B-2-9) révèlent une texture de fibre du film de NiO le long de la direction [111]. Ces résultats sont en accord avec les travaux publiés par Czerwinski et Szpunar montrant que la texture [111] de la couche de NiO est d'autant plus forte que celle de la couche de Ni est importante [Czerwinski, 1999]. Par ailleurs, Lopez-Beltran et Mendoza-Galvan ont obtenu une couche de NiO polycristalline sans orientation préférentielle par oxydation d'un film de nickel faiblement texturé [Lopez, 2006].
- Ensuite, concernant la texture du film de nickel, Czerwinski *et al.* et Peraldi *et al.* ont démontré le rôle crucial de l'orientation cristallographique des cristallites de nickel sur la cinétique d'oxydation [Czerwinski, 1998 ; Czerwinski, 1999 ; Peraldi, 2002 ; Peraldi, 2003]. Ainsi, une forte texture de la couche de nickel entraîne une croissance lente d'un film d'oxyde protégeant la couche métallique d'une oxydation plus profonde. En d'autres termes, une faible texture de la couche de nickel diminue significativement la résistance à l'oxydation.
- Finalement, Graham *et al.* ont démontré que la cinétique d'oxydation dépend fortement de la morphologie de la surface de la couche de Ni [Graham, 1972 ; Graham, 1973]. De plus, à plus basse température, l'influence du transport de l'oxygène à travers les joints de grains ou les dislocations s'accroît [Berry, 1968 ; Graham, 1972 ; Haugsrud, 2003]. Par conséquent, des cristallites de Ni plus petits entraînent un plus grand nombre de joints de grains qui facilitent la diffusion de l'oxygène et accélèrent la formation de la phase NiO.

Par conséquent, l'absence d'oxydation de la couche de 100 nm de Ni à 200°C peut trouver son origine (i) dans la forte texture de la couche de Ni selon la direction [111] et (ii) dans des cristallites plus gros qui diminuent la quantité de joints de grains et limitent ainsi la diffusion de l'oxygène.

De plus, comme l'illustre la Figure B-2-16, la comparaison de la croissance des cristallites de NiO en fonction du temps (extraite des expériences de diffraction X *ex situ* et *in situ*) confirme une fois de plus l'influence de la microstructure de la couche de Ni sur la croissance de NiO. Lorsque le film de Ni est recuit sous vide avant oxydation, la re-cristallisation conduit à une augmentation de la texture et à une croissance des cristallites de Ni. En revanche, une couche de Ni non recuite avant l'oxydation est le siège d'une compétition entre deux mécanismes simultanés : la re-cristallisation de la couche de Ni induisant un changement de microstructure ; la croissance de la couche de NiO avec consommation progressive de la couche de Ni. Ainsi, les différentes "histoires" de chaque couche de Ni avant l'oxydation peuvent expliquer une cinétique plus rapide dans le cas des échantillons non recuits sous vide. Ainsi, en accord avec des travaux antérieurs [Graham, 1972 ; Berry, 1968 ; Haugrud, 2003], la morphologie de la surface du film de Ni ainsi que les traitements thermiques pré-oxydation changent radicalement la cinétique de croissance du film de NiO. En conclusion, ces expériences soulignent l'importance du traitement thermique pré-oxydation permettant d'éviter la compétition entre la recristallisation et l'oxydation du nickel.

2.4. Stabilisation de la microstructure du nickel par recuit pré-oxydation

Les études précédentes ont mis en évidence la compétition entre deux mécanismes se produisant simultanément durant l'étape d'oxydation. Afin d'éviter cette compétition et stabiliser la microstructure de la couche de nickel, une nouvelle série d'échantillons a été préparée. En utilisant les résultats des études de diffraction de rayons X *in situ* présentées précédemment, des substrats Ni/SiO₂/Si₃N₄/Si ont été recuits à 500°C durant 10 minutes sous vide avant oxydation. Afin d'évaluer l'impact du recuit, des analyses physiques couplées à des caractérisations électriques ont été effectuées.

2.4.1. Impact du recuit pré-oxydation

2.4.1.1. Evolution de la microstructure

Des observations MEB ont été réalisées sur des substrats de Ni/SiO₂/Si₃N₄/Si oxydés à 400°C durant 20 minutes sous oxygène pur sans (Figure B-2-17a) ou avec recuit préalable sous vide (Figure B-2-17b). La couche de NiO obtenue à partir d'un film de Ni recuit sous vide est plus dense que celle obtenue après oxydation du nickel sans recuit. Cependant, le recuit du nickel ne semble pas avoir modifié significativement la rugosité de la couche de NiO.

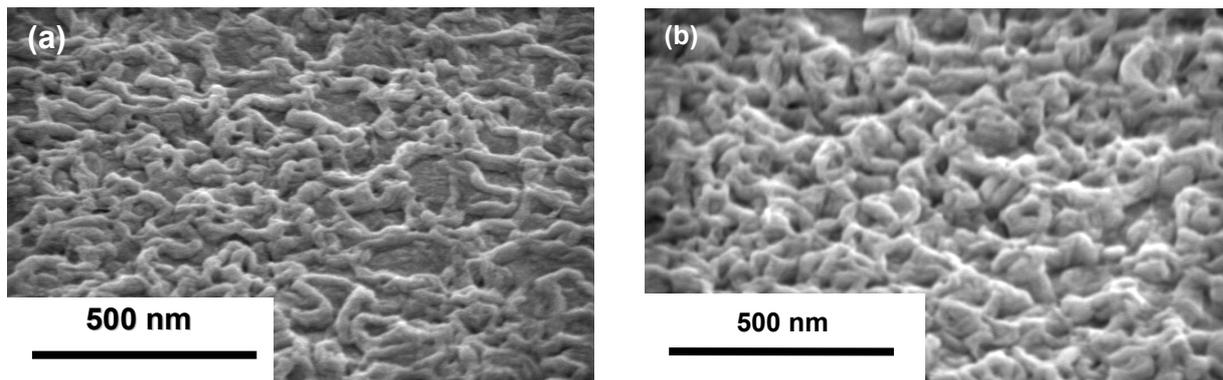


Figure B-2-17 : Observations MEB de la couche d'oxyde de nickel obtenue par oxydation d'un substrat Ni/SiO₂/Si₃N₄/Si oxydé à 400°C durant 20 minutes sous oxygène pur sans (a) ou avec recuit préalable sous vide à 500°C durant 10 minutes (b).

2.4.1.2. Comparaison des résistances carrées

Afin d'appréhender l'influence du recuit sous vide avant l'oxydation, la résistance carrée de l'empilement a été mesurée après différents temps d'oxydation. Ces mesures ont été effectuées sur des substrats recuits et non recuits puis oxydés à 400°C sous oxygène pur. Comme le montre la Figure B-2-18, la cinétique d'oxydation est significativement plus rapide pour des substrats non recuits. Ces résultats, en accord avec ceux obtenus précédemment par diffraction de rayons X, montrent une fois encore que la stabilisation de la microstructure du film de nickel limite significativement l'oxydation.

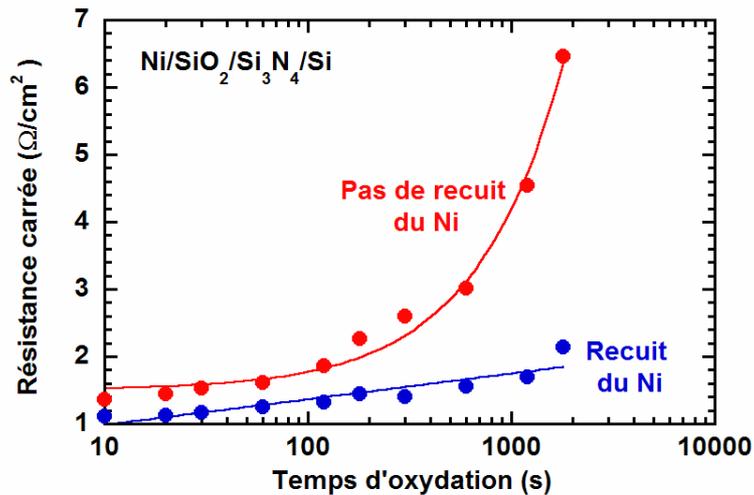


Figure B-2-18 : Evolution des résistances carrée à différents temps d'oxydation pour des empilements recuits ou non recuits (500°C sous vide pendant 10 minutes) avant l'oxydation.

2.4.2. Commutation de résistance réversible

2.4.2.1. Caractéristiques I(V)

Des caractéristiques I(V) ont été mesurées sur des substrats $\text{Ni}/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ recuits à 500°C pendant 10 minutes sous vide et oxydés à 400°C sous oxygène pur durant 3 minutes. Le comportement électrique observé diffère notablement de celui des empilements sans recuit préalable de la couche de nickel. En effet, même si les structures sont toujours initialement dans l'état de faible résistance (*i.e.* pas de nécessité d'électroforming), des commutations bipolaires réversibles sont observées pour des tensions d'environ $\pm 1,5$ V (Figure B-2-19). Après quelques cycles, le niveau de courant augmente progressivement jusqu'à atteindre un niveau important correspondant à un état de très faible résistance. L'augmentation de la tension appliquée, jusqu'à 5 V, entraîne finalement le claquage de la structure.

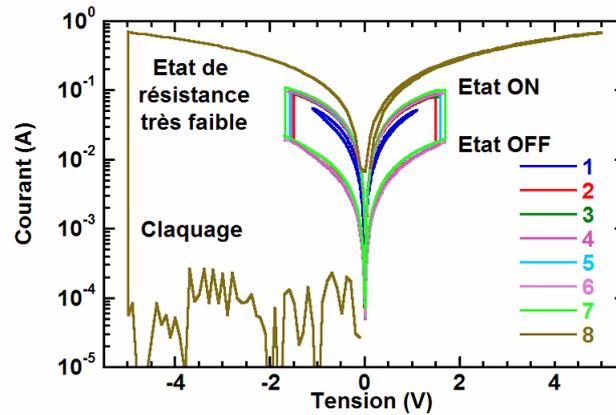


Figure B-2-19 : Caractéristiques I(V) d'un empilement Ni/NiO/Ni/SiO₂/Si₃N₄/Si recuit avant l'oxydation: le film de NiO a été obtenu par oxydation d'une couche de 100 nm de Ni à 400°C pendant 3 minutes sous O₂ pur.

2.4.2.2. Problème de délamination aux interfaces

L'inspection optique de l'électrode supérieure après claquage révèle une zone fortement dégradée autour de la zone où la pointe de mesure a été positionnée (Figure B-2-20a). Afin d'analyser plus précisément cette zone, des mesures de spectroscopie Raman ont été effectuées en utilisant un spectromètre Labram HR800 (Horiba) avec un faisceau laser vert (longueur d'onde = 514,5 nm). L'échantillon a été placé sur une table piézoélectrique permettant des translations suivant les directions x et y dans le plan horizontal. L'échantillon a été aligné dans le plan focal et scanné suivant les directions x et y avec un pas de 0,3 μm . Pour chaque position du faisceau laser sur l'échantillon, un spectre Raman a été enregistré sur un domaine de nombre d'onde allant de 50 à 950 cm^{-1} . A l'intérieur de la zone dégradée, les spectres révèlent la présence d'une résonance étroite à 520,7 cm^{-1} correspondant à la contribution du silicium du wafer. L'intensité de cette bande a été systématiquement intégrée sur le domaine spectral de 490 – 550 cm^{-1} afin de représenter l'intensité Raman du silicium en fonction de la position du faisceau laser sur l'échantillon. La Figure B-2-20b présente la cartographie de la contribution du silicium à l'intérieur et à l'extérieur de la zone dégradée. Les variations d'intensité sont attribuées à l'écrantage des couches situées au-dessus du silicium. Dans les régions où l'électrode supérieure en Ni recouvre l'empilement, l'intensité Raman du silicium est nulle. En revanche, dans les zones dégradées, l'augmentation de l'intensité observée peut être expliquée par la délamination, partielle ou totale, de l'électrode inférieure à l'interface Ni/SiO₂.

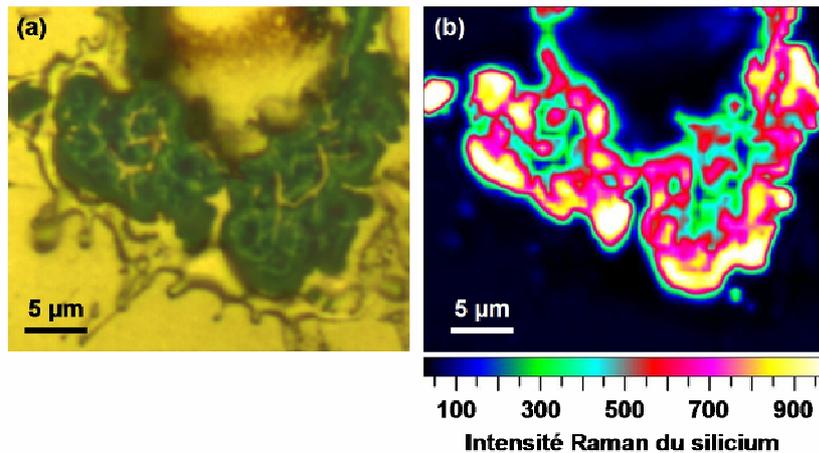


Figure B-2-20 : Comparaison d'une micrographie optique (a) et d'une cartographie Raman (b) de l'empilement Ni/NiO/Ni/SiO₂/Si₃N₄/Si après claquage électrique. La cartographie Raman présente les variations d'intensité de la résonance du silicium observée à 520,7 cm⁻¹.

2.4.2.3. Synthèse

Des études récentes ont expliqué la commutation réversible de l'oxyde de nickel par la formation et à la rupture de filaments nanométriques localisés [Inoue, 2005 ; Kim, 2006a ; Russo, 2007 ; Inoue, 2008]. Par voie de conséquence, la microstructure des films de NiO et la qualité des interfaces jouent un rôle prédominant dans la formation des filaments et les performances en commutation. Les résultats précédents ont montré que le recuit du nickel avant l'oxydation permet de retrouver la cyclabilité des structures MRM Métal/oxyde Résistif/Métal. Les mesures de résistance de surface (*cf.* 2.4.1.2) après différents temps d'oxydation ont permis d'affirmer que la cinétique d'oxydation est plus lente lorsque la couche de Ni est recuite avant l'oxydation. De plus, des expériences de microscopie électronique en transmission ont révélé que, pour des temps d'oxydation équivalents, le recuit avant oxydation entraîne une réduction d'épaisseur des films de NiO en comparaison des couches obtenues à partir d'un substrat non recuit avant oxydation. De plus, le recuit sous vide permet d'améliorer la cristallisation du nickel et de réduire la rugosité des interfaces.

Du point de vue des performances électriques, l'augmentation de la tension de claquage de 3 à 5 V pour les substrats recuits sous vide est en accord avec l'amélioration de la qualité de l'oxyde de nickel et la réduction de la densité de défauts. L'optimisation de la cristallinité de NiO peut expliquer l'amélioration des propriétés électriques de la structure [Kim, 2006b]. Cependant, après un petit nombre de cycles, la structure présente un comportement de type fusible accompagné d'un claquage diélectrique associé à une délamination de l'empilement au niveau de

l'interface Ni/SiO₂. Ainsi, des améliorations complémentaires doivent encore être apportées afin d'atteindre des performances électriques satisfaisantes.

2.5. Insertion d'une couche de TiN/Ti

Compte tenu des problèmes de délamination mentionnés précédemment, une couche d'adhérence TiN/Ti a été insérée entre l'oxyde SiO₂ et le film de nickel.

2.5.1. Comparaison des voies de dépôt de la couche de TiN

2.5.1.1. Préparation des échantillons

Une nouvelle série d'échantillons a été préparée en déposant une couche de 100 nm de Ni sur un substrat TiN/Ti/SiO₂/Si₃N₄/Si. Deux méthodes ont été utilisées afin d'obtenir les couches de TiN et Ti. Une première série d'échantillons a été obtenue par dépôts successifs, sur un substrat SiO₂/Si₃N₄/Si, d'une couche de 40 nm de TiN sur une couche de 20 nm de Ti. Les couches de TiN et Ti ont toutes les deux été déposées par IMP (Ion Metal Plasma) (Figure B-2-21a). La seconde série d'échantillons a été préparée en déposant tout d'abord une couche de 15 nm de Ti par IMP (Ion Metal Plasma) sur un substrat de SiO₂/Si₃N₄/Si, puis un film de TiN de 10 nm déposé par MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) (Figure B-2-21b). Sur ces deux nouvelles séries de substrats, une couche de 100 nm de nickel a été déposée par PVD. Sur la base des études décrites dans le paragraphe 2.4., la couche de nickel a été recuite sous vide à 500°C pendant 10 minutes avant d'être oxydée à 400°C sous oxygène pur pour des temps compris entre 30 secondes et 20 minutes. Afin de caractériser le comportement électrique des structures, des électrodes supérieures en Ni ont été déposées au travers d'un masque dont le diamètre des motifs variaient entre 160 et 1000 µm.

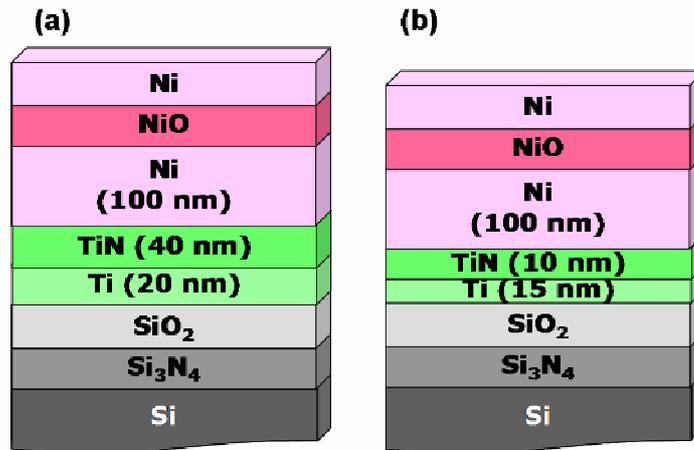


Figure B-2-21 : Empilements intégrant une couche d'adhérence TiN/Ti déposées soit par IMP (a) soit par MOCVD (b) pour la couche de TiN et par IMP pour la couche de Ti.

2.5.1.2. Evolution de la microstructure

Afin d'évaluer l'impact du substrat sur la microstructure du nickel, des analyses de diffraction de rayons X ont été effectuées sur les deux types d'empilements Ni/TiN(MOCVD)/Ti(IMP) et Ni/TiN(IMP)/Ti(IMP) avant oxydation. Ces expériences ont été menées sur un diffractomètre Siemens-Bruker D5000 en géométrie Bragg-Brentano. L'étude a été focalisée sur certaines raies de diffraction du film mince de nickel, *i.e.* réflexions de Bragg (111) et (200). Le rapport d'intensité entre les raies (111) et (200) a permis d'obtenir une information qualitative sur la texture des deux couches de nickel. En effet, dans le cas de la couche de Ni déposée sur les films de TiN et Ti obtenus par IMP, le rapport d'intensité est d'environ 64 et augmente à plus de 4 000 pour la couche de nickel déposée sur le substrat TiN(MOCVD)/Ti(IMP). Ce rapport d'intensité permet d'affirmer que la texture (111) de la couche de Ni est considérablement plus forte pour le substrat TiN(MOCVD)/Ti(IMP). Cette étude sera complétée par des analyses de diffraction de rayons X menées sur des lignes synchrotron et présentées dans le chapitre B-3.

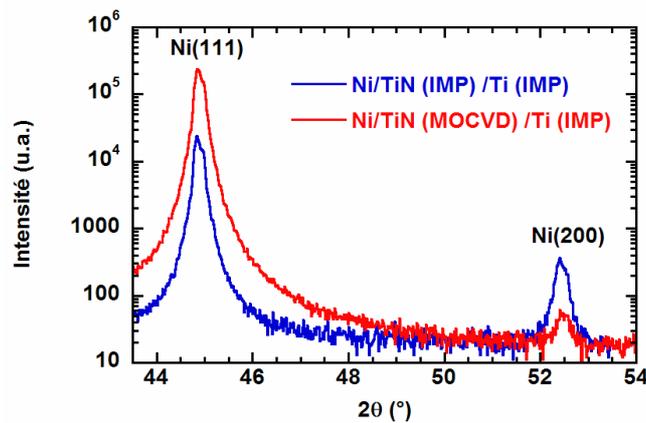


Figure B-2-22 : Comparaison des intensités diffractées des réflexions de Bragg (111) et (200) mesurées sur deux séries d'échantillons : Ni/TiN(MOCVD)/Ti(IMP) et Ni/TiN(IMP)/Ti(IMP).

D'autre part, des observations MEB ont été effectuées sur les couches de nickel déposées sur les deux types d'empilements, avant oxydation (Figure B-2-23). Dans les deux cas, les couches de nickel sont formées de grains de différentes tailles. La taille moyenne des grains peut varier entre 100 et 400 nm et entre 30 et 200 nm pour des couches de Ni respectivement déposées sur un substrat de TiN(MOCVD)/Ti(IMP) (Figure B-2-23a) et TiN(IMP)/Ti(IMP) (Figure B-2-23b). Ainsi, les films de Ni déposés sur un substrat TiN(MOCVD)/Ti(IMP) présentent une texture (111) plus forte et sont constitués de grains de taille significativement plus grande.

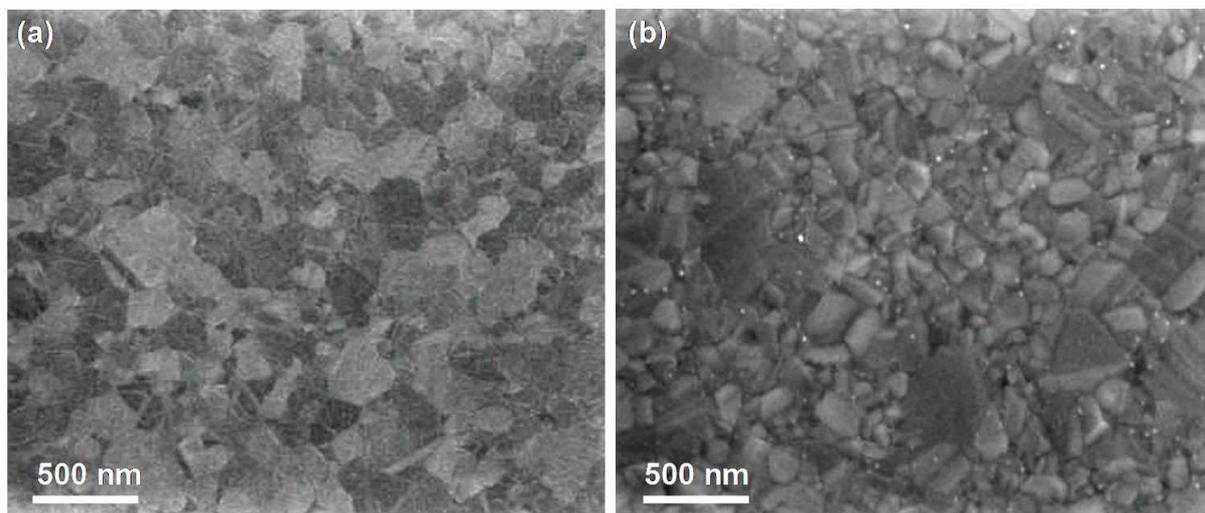


Figure B-2-23 : Micrographies en microscopie électronique à balayage des deux empilements Ni/TiN(MOCVD)/Ti(IMP) (a) et Ni/TiN(IMP)/Ti(IMP) (b).

2.5.2. Comportement électrique

2.5.2.1. Comparaison des résistances carrées

Afin d'appréhender l'influence de la couche de TiN/Ti sur les caractéristiques de l'empilement, la résistance carrée a été mesurée en fonction du temps d'oxydation pour des échantillons recuits à 500°C sous vide pendant 10 minutes avant oxydation puis oxydés à 400°C sous oxygène pur. Comme le montre la Figure B-2-24, la cinétique d'oxydation est plus rapide pour les couches de nickel déposées sur un substrat TiN(IMP)/Ti(IMP) alors que celles des deux autres types de substrats (Ni/SiO₂ et Ni/TiN(MOCVD)) semblent être assez équivalentes. L'évolution de la résistance carrée permet ainsi d'évaluer le fort impact du substrat sur la microstructure de la couche de Ni et, par voie de conséquence, sur sa cinétique d'oxydation. Ces résultats sont en accord avec ceux de Czerwinski *et al.* et de Peraldi *et al.* qui ont démontré le rôle crucial de l'orientation cristallographique du nickel sur sa cinétique d'oxydation [Czerwinski, 1998 ; Czerwinski, 1999 ; Peraldi, 2002 ; Peraldi, 2003]. En effet, la couche de nickel déposée sur un substrat de TiN(MOCVD)/TiN(IMP) est fortement texturée (*cf.* partie 2.5.1.2.) et sa cinétique d'oxydation est plus lente comparativement à celle d'une couche de Ni déposée sur des couches de TiN et Ti obtenues par IMP. Ainsi, une forte texture de la couche de nickel entraîne la croissance lente de l'oxyde de nickel, ou en d'autres termes une faible texture de la couche de Ni diminue la résistance à l'oxydation.

De plus, comme les observations MEB l'ont montré (*cf.* Figure B-2-23), la couche de nickel déposée sur TiN(MOCVD)/Ti(IMP) est formée de grains de taille plus grande. Cette caractéristique peut également expliquer les différences de cinétique d'oxydation. En effet, Graham *et al.* ont démontré que la cinétique d'oxydation dépend fortement de la morphologie de la surface de la couche de Ni [Graham, 1972 ; Graham, 1973]. De plus, à basse température, le transport de l'oxygène à travers les joints de grains ou les dislocations augmente [Berry, 1968 ; Graham, 1972 ; Haugsrud, 2003]. Par conséquent, des cristallites de Ni plus petits (cas de Ni déposé sur TiN(IMP)/Ti(IMP)) entraîne un plus grand nombre de joints de grains qui facilitent la diffusion de l'oxygène et accélère la formation de NiO.

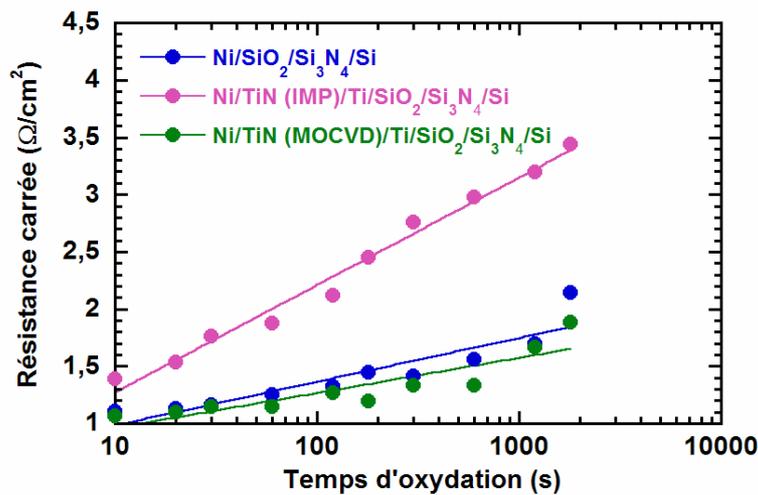


Figure B-2-24 : Evolution des résistances carrées, en fonction du temps d'oxydation, pour les différents substrats étudiés.

2.5.2.2. Evaluation des propriétés électriques

Des caractéristiques $I(V)$ ont été mesurées sur les empilements Ni/NiO/Ni/TiN/Ti/SiO₂/Si₃N₄/Si incluant une couche de TiN déposée soit par IMP soit par MOCVD. Ces mesures ont été réalisées sur des échantillons recuits à 400°C sous oxygène pur pendant 3 minutes et recouverts d'une électrode supérieure de nickel de 0,02 mm² de surface. Tout d'abord, comme pour les couches de nickel directement déposées sur SiO₂, les structures MRM sont initialement dans un état de faible résistance sans étape d'électroforming quel que soit le substrat utilisé. Pour les échantillons dont la couche de nickel est déposée sur une couche de TiN obtenue par IMP, des commutations réversibles ont été observées (Figure B-2-25a). En effet, la structure initialement dans l'état ON commute dans un état de forte résistance (état OFF) à une tension V_{reset} inférieure à 1 V. En appliquant une tension négative V_{set} inférieure à -1 V, la structure repasse alors dans un état de faible résistance. Ces commutations réversibles apparaissent donc à des tensions de commutation inférieures ou égales à ± 1 V, et aucun claquage électrique n'est observé même après une dizaine de cycles. Le comportement des échantillons composés d'une couche de TiN déposée par MOCVD est notablement différent (Figure B-2-25b). En effet, même si la structure est initialement dans un état de faible résistance comme pour les échantillons précédents, aucune commutation n'est observée. Au cours de la mesure, les structures restent dans un état de faible résistance, l'augmentation de la tension appliquée n'ayant aucun impact sur le comportement électrique. Il est à noter que les niveaux de courant dans l'état de faible résistance sont identiques quel que soit le substrat.

Différentes hypothèses peuvent expliquer la différence de comportement électrique entre les deux types d'échantillons. L'une d'entre elles peut être liée à une oxydation non homogène de la couche de nickel entraînant ainsi des court-circuits entre les électrodes supérieure et inférieure. Des explications sur les différences de comportement seront apportées dans le chapitre suivant. Ainsi, dans la suite de cette partie, seuls les résultats obtenus sur les empilements Ni/NiO/Ni/TiN(IMP)/Ti sont présentés puisqu'aucune commutation réversible n'a été observée sur le second type d'empilements et ce quelles que soient les conditions d'oxydation.

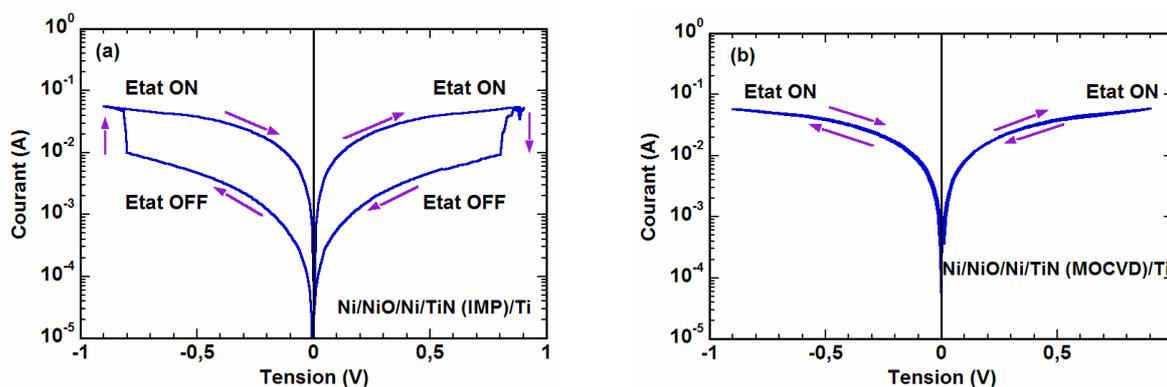


Figure B-2-25 : Caractéristiques I(V) d'un empilement Ni/NiO/Ni/TiN/Ti/SiO₂/Si₃N₄/Si recuit avant l'oxydation: le film de NiO a été obtenu par oxydation d'une couche de 100 nm de Ni à 400°C pendant 3 minutes sous O₂ pur. Les couches de TiN ont été déposées soit par IMP (a) soit par MOCVD (b).

2.5.2.3. Influence du temps d'oxydation

Afin d'évaluer l'impact du temps d'oxydation sur les propriétés électriques, des mesures ont été effectuées sur des échantillons Ni/NiO/Ni/TiN(IMP)/Ti/SiO₂/Si₃N₄/Si oxydés à 400°C sous oxygène pur durant 30 secondes, 3 et 20 minutes. Cette étude a été menée uniquement sur les structures intégrant une couche de TiN déposée par IMP. Comme l'illustre la Figure B-2-26, la fenêtre mémoire entre l'état ON et l'état OFF augmente avec le temps d'oxydation : le rapport entre les niveaux de courant des 2 états à 0,1 V est égal à 3, 10 et 45 pour des échantillons oxydés respectivement pendant 30 secondes, 3 minutes et 20 minutes. L'élargissement de la fenêtre peut être expliqué par l'accroissement de l'épaisseur de la couche de NiO avec l'augmentation du temps d'oxydation. De plus, il est important de noter que les niveaux de courant dans l'état de faible résistance sont quasiment identiques et seuls les courants dans l'état OFF diminuent quand le temps d'oxydation augmente.

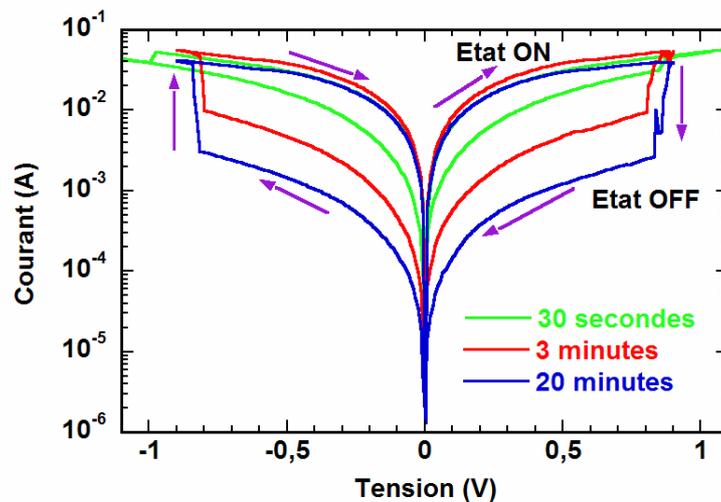


Figure B-2-26 : Influence du temps d'oxydation sur les caractéristiques courant-tension des empilements Ni/NiO/Ni/TiN(IMP)/Ti.

2.5.2.4. Evolution des niveaux de courant avec la température

Pour une électrode supérieure de 160 μm de diamètre, l'effet de la température sur les caractéristiques électriques a été évalué sur des échantillons Ni/NiO/Ni/TiN(IMP)/Ti/SiO₂/Si₃N₄/Si oxydés à 400°C sous oxygène pur durant 20 minutes. Des mesures ont été réalisées de la température ambiante à 130°C. Alors que le niveau de courant de l'état de faible résistance est indépendant de la température, le courant de l'état de forte résistance présente clairement une activation thermique (Figure B-2-27). Sur la base de ces résultats, l'état de faible résistance peut être considéré comme métallique alors que l'oxyde de nickel présente un comportement de type semi-conducteur dans l'état de forte résistance, en accord avec le comportement semi-conducteurs de type p généralement reporté pour NiO dans la littérature [Shima, 2007 ; Kim, 2006a ; Inoue, 2005]. Le transport électrique dans une structure Métal/Oxyde résistif/Métal est souvent décrit comme un mélange complexe de plusieurs mécanismes, chacun d'eux dépendant de la température, de la tension appliquée et des caractéristiques microstructurales des films d'oxyde [Jung, 2007 ; Sze, 1981]. Dans l'état de forte résistance, le comportement linéaire du logarithme népérien du courant $\ln(I)$ en fonction de l'inverse de la température suggère que le mécanisme de transport approprié repose sur une activation thermique de trous : $I(T) \propto \exp[-\phi_t/k_B T]$, où ϕ_t est l'énergie d'activation thermique. A partir de la pente de la droite $\ln(I) = f(1/T)$, une énergie d'activation ϕ_t d'environ 350 meV a été déterminée (Figure B-2-28). Même si cette énergie est comparable à celles généralement reportées pour NiO (10 à 700 meV), elle reste néanmoins élevée comparativement aux valeurs obtenues récemment [Jung, 2007]. Une valeur importante de ϕ_t implique que le courant dans l'état de forte

résistance est très sensible à une variation de température. L'activation thermique peut entraîner le dé-piégeage de charges piégées sur des défauts, le changement de site ayant pour conséquence une modification du niveau de courant. Ainsi une énergie d'activation thermique élevée correspond à un dé-piégeage difficile des charges et par conséquent à de meilleures performances en rétention dans l'état de forte résistance.

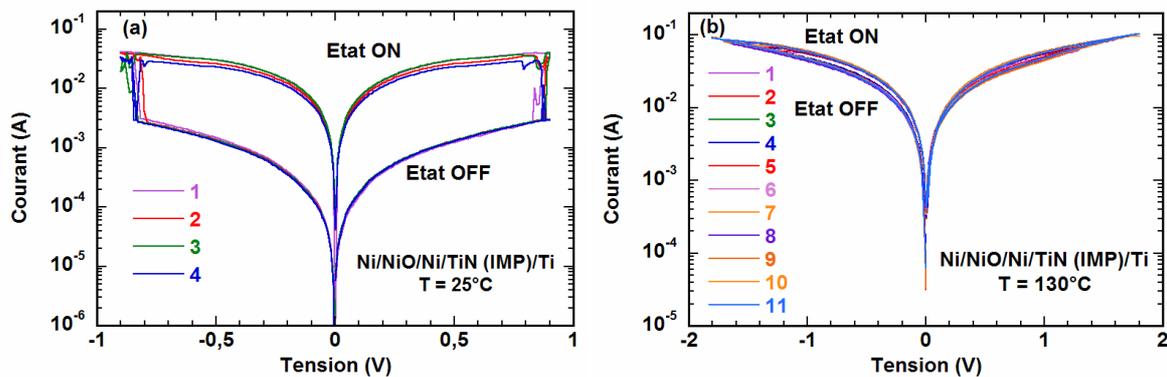


Figure B-2-27 : Commutations réversibles observées à température ambiante (a) et à 130°C (b) sur les empilements Ni/NiO/Ni/TiN(IMP)/Ti dont l'oxyde de nickel a été obtenu après un recuit à 400°C durant 20 minutes sous O₂ pur.

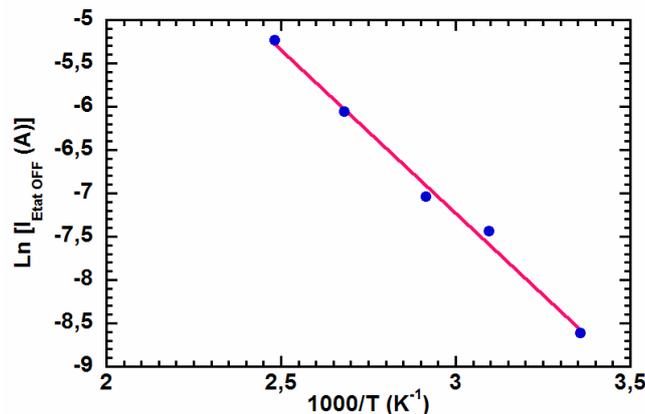


Figure B-2-28 : Logarithme du courant de l'état OFF, extrait à 0,1V, en fonction de l'inverse de la température, permettant de déterminer la valeur de l'énergie d'activation thermique.

2.5.3. Synthèse

L'étude menée sur les condensateurs élémentaires Ni/NiO/Ni a permis de démontrer la faisabilité de fabriquer des structures résistives commutables à base de NiO obtenu par l'oxydation partielle contrôlée d'un film de nickel en utilisant un recuit thermique rapide [Courtade, 2006 ; Courtade, 2007 ; Courtade, 2008]. En optimisant les conditions d'oxydation (température, temps et atmosphère oxydante), les performances électriques des empilements ont été progressivement améliorées. Afin de résoudre les problèmes d'irréversibilité de commutation et de délamination observés sur les empilements NiO/Ni/SiO₂, une couche d'adhésion de

TiN/Ti a été insérée entre les films de Ni et SiO₂. Deux méthodes ont été utilisées pour déposer ces couches. Les caractérisations électriques ont montré que seules les couches d'oxyde de nickel formées sur un empilement Ni/TiN(IMP)/Ti(IMP)/SiO₂ présentent des commutations réversibles. Une étude a été menée afin d'évaluer l'influence du temps d'oxydation sur les propriétés électriques. Il a été mis en évidence que les échantillons oxydés pendant 20 minutes à 400°C sous oxygène pur présentent les meilleures caractéristiques électriques (meilleure discrimination entre les états de faible et forte résistances, bonne cyclabilité) et ce pour des tensions de commutation inférieures à $|\pm 1 \text{ V}|$.

Dans la littérature scientifique, les films d'oxyde de nickel sont, la plupart du temps, déposés par pulvérisation cathodique. Afin de comparer les propriétés électriques des films déposés à celles des couches obtenues par oxydation, des caractérisations électriques associées à des analyses microstructurales ont été effectuées. Les caractéristiques de l'empilement Ni/NiO/Ni/TiN(IMP)/Ti(IMP)/SiO₂ (oxydation à 400°C sous oxygène pur pendant 20 minutes) ont été comparées à celles des échantillons dont la couche de NiO a été déposée.

2.6. Comparaison des techniques d'obtention de NiO

Dans le cadre du projet européen EMMA ("Emerging Materials for Mass-storage Architectures"), une collaboration avec le laboratoire MDM ("Materials and Devices for Microelectronics") à Agrate en Italie a été initiée en septembre 2007. L'un des objectifs du projet EMMA est d'évaluer les performances électriques de structures Métal/Oxyde Résistif/Métal à base d'oxyde de nickel déposé par exposition à un faisceau d'électrons (Electron Beam Physical Vapor Deposition, EPVD ou e-beam) ou par dépôt de couches monoatomiques (Atomic Layer Deposition, ALD). Les performances électriques (caractéristiques I(V), cyclage, rétention...) ont été complétées par des analyses par microscopie électronique en transmission et spectrométrie de masse d'ions secondaires en temps de vol (TOF-SIMS, Time-Of-Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy). Il est à noter que les analyses TOF-SIMS ont été réalisées au laboratoire MDM en Italie.

2.6.1. Description des échantillons

La Figure B-2-29 présente une description des échantillons fabriqués au laboratoire MDM. L'empilement complet est constitué de 4 couches déposées successivement sur un substrat de silicium monocristallin recouvert d'une couche d'oxyde thermique amorphe de SiO₂.

Chapitre 2 : Structures résistives élémentaires : optimisation des étapes technologiques en vue d'une amélioration des performances électriques

Au-dessus de la couche de SiO₂ était déposée, par pulvérisation cathodique, une couche d'adhésion, elle-même surmontée d'une électrode inférieure déposée par pulvérisation cathodique sur toute la surface du wafer. Différents métaux, tels que Pt, Au, Ni, W, TiN, ont été testés. L'oxyde de nickel était, quant à lui, déposé par ALD ou e-beam. Par ALD, des films de NiO, d'épaisseur variant de 10 à 30 nm, étaient obtenus en utilisant une combinaison de précurseurs Ni(C₃H₃)₂ et O₃ à différentes températures (200°C, 250°, 300°C). La méthode e-beam permet, quant à elle, d'obtenir des couches de 10 à 150 nm d'épaisseur. Le dépôt de l'électrode supérieure de platine était ensuite assuré par pulvérisation à travers un masque présentant des motifs de différentes tailles.

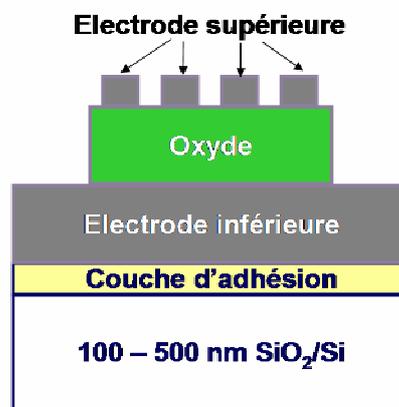


Figure B-2-29 : Schéma de l'empilement fabriqué au laboratoire MDM dans le cadre du projet européen EMMA.

Le Tableau B-2-4 résume les caractéristiques électriques des différents échantillons fabriqués.

	R_{initiale} (Ω)	Fenêtre mémoire	Electrodes inférieures	Epaisseur NiO (nm)	Tension d'électro- forming (V)	V_{set} (V)	V_{reset} (V)	Endurance
NiO (e-beam)	10 ⁶ - 10 ⁷	> 10	Si, Pt, Au, Ni, W, TiN	30 - 160	4 - 15	1,5 - 5	2 - 20	> 50
NiO (ALD)	10 ⁴ - 10 ⁵	> 10	Si, Pt, Ni, W, TiN	30	3 - 5	1 - 5	1-10	5 -10

Tableau B-2-4 : Résumé des différents échantillons, fabriqués au laboratoire MDM, et de leurs caractéristiques électriques associées.

Les résultats présentés dans ce tableau montrent que les meilleures performances (en termes d'endurance et de discrimination des états de faible et forte résistances) ont été obtenues pour des couches de NiO déposées par e-beam. Cet échantillon exige cependant des tensions d'électroforming plus élevées qui peuvent être abaissées en réduisant l'épaisseur d'oxyde. Pour ces raisons, notre étude s'est principalement focalisée sur des empilements intégrant une couche de NiO déposée par e-beam. Cette étude a permis de comparer les propriétés électriques et physiques de couches de NiO déposées à celles de films obtenus par oxydation du nickel.

2.6.2. Microstructure des couches de Ni et NiO

2.6.2.1. Analyse par microscopie électronique en transmission

La Figure B-2-30a présente une section transverse observée par microscopie électronique en transmission, suite à une découpe par FIB d'une structure Pt/NiO/Pt élaborée au laboratoire MDM. Comme l'illustre la Figure B-2-30a, la rugosité à l'interface des couches NiO et Pt (électrode supérieure) est d'environ ± 15 nm. Les images en champ sombre (Figure B-2-30b) révèlent la présence de grains colonnaires de NiO de l'ordre d'une dizaine de nanomètres dont l'axe de croissance est parallèle à la direction cristallographique $[111]_{\text{NiO}}$. Les images en champ sombre ont également mis en évidence des grains plus petits (≈ 20 nm) le long de la direction cristallographique $[200]_{\text{NiO}}$.

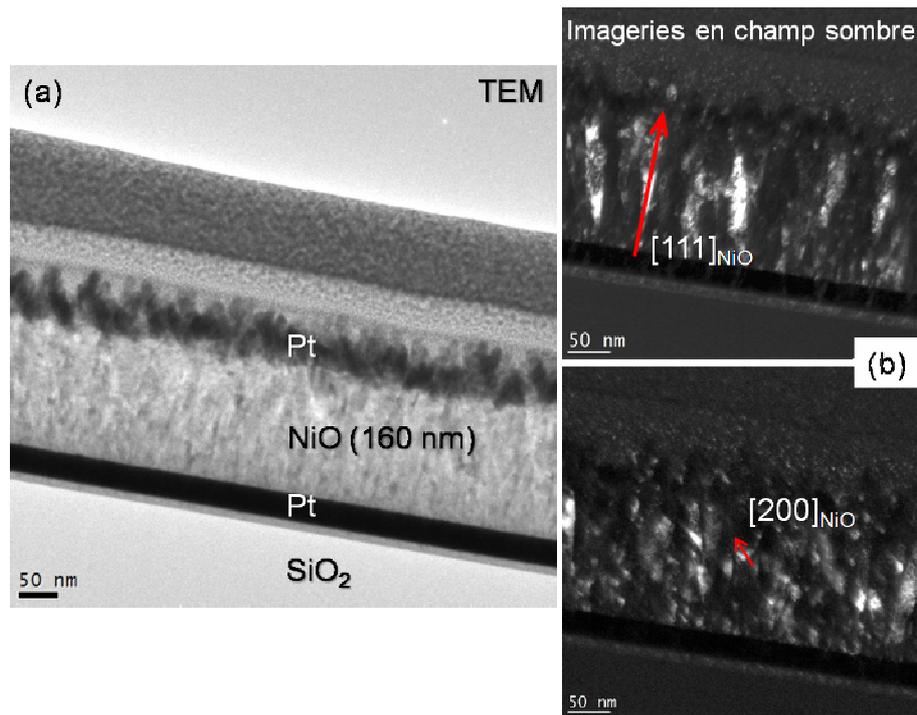


Figure B-2-30 : (a) Images en champ clair d'une coupe transverse MET de l'empilement Pt/NiO/Pt. (b) Images en champ sombre montrant la structure colonnaire des grains de NiO (zone claire) le long des directions cristallographiques $[111]_{\text{NiO}}$ et $[200]_{\text{NiO}}$.

Les images MET en mode haute résolution (Figure B-2-31) montrent des franges et des Moirés liés à la superposition de plusieurs cristallites de NiO. A partir des transformées de Fourier locales, l'orientation des grains a été déterminée : la direction cristallographique $[111]$ du NiO est dispersée autour d'un cône de révolution centré sur la normale au substrat. L'angle de dispersion est d'environ 30° .

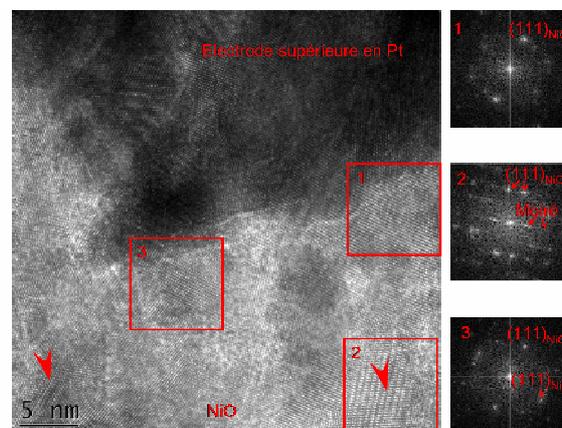


Figure B-2-31 : Images MET en mode haute résolution permettant de déterminer l'orientation locale des cristallites de NiO.

Chapitre 2 : Structures résistives élémentaires : optimisation des étapes technologiques en vue d'une amélioration des performances électriques

Pour comparaison, la Figure B-2-32 présente une section transverse obtenue par microscopie électronique en transmission suite à une découpe FIB d'une structure Ni/NiO/Ni/TiN(IMP)/Ti(IMP)/SiO₂, dont la couche de NiO a été obtenue par oxydation du nickel. La couche de nickel de 100 nm d'épaisseur initiale a été partiellement consommée durant l'oxydation sous oxygène pur puisque l'épaisseur est de 50 nm environ après un recuit de 20 minutes à 400°C. Au-dessus de ce film, la couche de NiO s'est formée et atteint une épaisseur d'environ 110 nm. Contrairement au film de NiO déposé, les interfaces entre Pt/NiO et NiO/Ni sont très rugueuses. De plus, la microstructure de la couche de NiO n'est pas semblable à celle observée sur la couche déposée. En effet, les analyses MET précédentes ont mis en évidence la présence de grains colonnaires de NiO. Les films de NiO obtenus par oxydation du Ni sont constitués de gros cristallites dont la taille est comprise entre 30 et 60 nm.

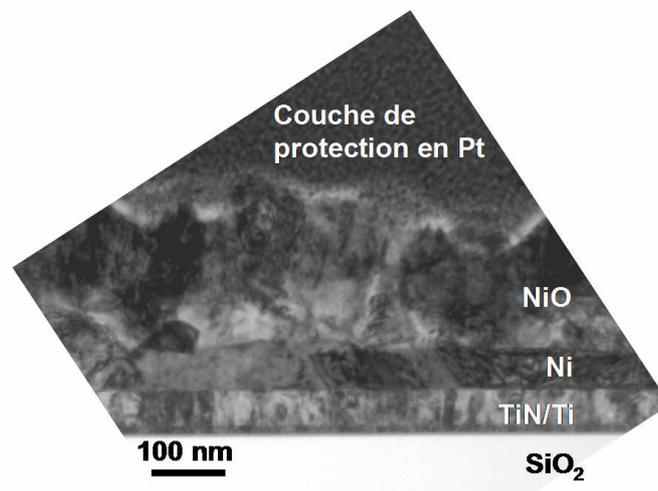


Figure B-2-32 : Images en champ clair d'une coupe transverse MET de l'empilement NiO/Ni/TiN/Ti/SiO₂ ; la couche de NiO a été obtenue par oxydation du nickel à 400°C durant 20 minutes sous oxygène pur.

2.6.2.2. Profils obtenus par TOF-SIMS

Des analyses de spectrométrie de masse d'ions secondaires en temps de vol (ToF-SIMS) ont été effectuées sur les échantillons à base de NiO déposé par e-beam ou obtenu par oxydation du nickel. Des profils en profondeur ont permis une comparaison de la composition chimique au sein de la couche de NiO. La Figure B-2-33a présente le profil en profondeur du film de NiO déposé sur une électrode de Pt : ces mesures mettent en évidence un profil uniforme et homogène sur toute l'épaisseur du film et une interface très abrupte avec l'électrode inférieure de Pt. En revanche, pour les échantillons constitués d'une couche de NiO l'oxyde de nickel obtenu par oxydation, les analyses ToF-SIMS mettent en évidence des profils non uniformes et des interfaces rugueuses entre NiO et Ni (Figure B-2-33b). Cette dernière observation est en accord

avec les observations MET qui ont démontré l'uniformité des couches de NiO déposées contrairement aux couches de NiO obtenues par oxydation qui présentent des interfaces rugueuses et mal définies (*cf.* Figure B-2-32). Par ailleurs, le plateau observé pour la couche de NiO déposée atteste d'une stœchiométrie en oxygène uniforme au sein de la couche, alors qu'un gradient d'oxygène peut expliquer la diminution progressive de l'intensité du profil ToF-SIMS mesurée sur NiO obtenu par oxydation thermique. Dans ce dernier cas, on passe continûment d'un oxyde stœchiométrique à un oxyde déficient en oxygène lorsqu'on se rapproche de l'électrode inférieure en nickel. Ainsi, ces analyses ToF-SIMS sont plutôt en faveur d'un mécanisme d'oxydation par diffusion de l'oxygène dans le métal. Cette microstructure particulière de l'oxyde de nickel explique très certainement l'absence d'électroforming et le comportement bipolaire de la commutation associée à une migration des lacunes d'oxygène [Strukov, 2008].

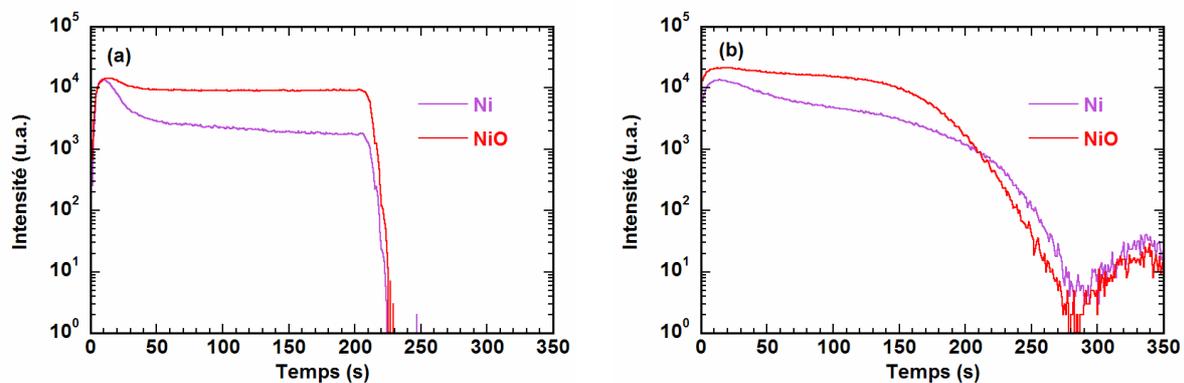


Figure B-2-33 : Analyses ToF-SIMS effectuées sur deux échantillons dont l'oxyde de nickel a été soit déposé par e-beam (a) soit obtenu par oxydation thermique (b).

2.6.2.3. Analyses locales par microscopie à force atomique

L'échantillon formé d'une couche de NiO déposée a été étudié par microscopie à force atomique (AFM, Atomic Force Microscopy) en utilisant un microscope VEECO D3100 avec une tête XYZ Digital Instrument. La Figure B-2-34a présente la morphologie de la surface de la couche NiO. En accord avec les résultats obtenus par MET (*cf.* §2.6.2.1.), la rugosité de la couche de NiO est estimée à environ ± 20 nm. Des mesures de microscopie à conductance locale (C-AFM, Conductive Atomic Force Microscopy) ont été effectuées sur cet échantillon. Les expériences ont été réalisées en mode contact en utilisant une pointe conductrice PtIr permettant des mesures simultanées d'AFM et de C-AFM. Les Figure B-2-34b et c présentent respectivement la topographie et la réponse en courant local mesurées sur une surface de 500×500 nm². Sur la Figure B-2-34c, la présence de petites zones rouges est associée à des régions conductrices (sans étape de forming) caractérisées par un niveau de courant d'environ 1 pA.

Chapitre 2 : Structures résistives élémentaires : optimisation des étapes technologiques en vue d'une amélioration des performances électriques

L'échantillon est initialement dans un état de forte résistance excepté dans ces petites zones conductrices qui sont, pour la plupart, situées sur les bords des grains de NiO.

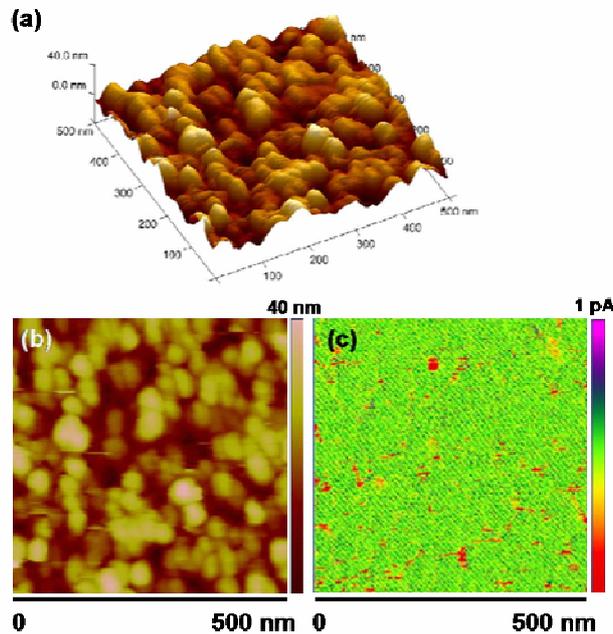


Figure B-2-34 : (a) Morphologie de l'échantillon NiO/Pt dont la couche de NiO a été déposée. (b) Images AFM de la surface de l'échantillon associée à la réponse en courant local mesurée en C-AFM (c).

2.6.3. Etude comparative des performances électriques

2.6.3.1. Etape d'électroforming

Dans l'état initial, les structures Pt/NiO/Pt sont dans un état de forte résistance. Afin d'initier les opérations de commutation entre les états OFF et ON, une étape d'électroforming est indispensable. Celle-ci nécessite l'application d'une tension élevée, d'environ 7 V dans le cas de ces empilements (Figure B-2-35a) et se manifeste comme un pseudo-claquage d'un oxyde. Des chemins de conduction sont ainsi formés et permettent ensuite la commutation réversible des structures. La nécessité d'un électroforming confirme les résultats obtenus en C-AFM : seules quelques petites zones sont conductrices, la majorité de l'échantillon étant très fortement résistif. Contrairement à ces structures, les échantillons composés d'une couche de NiO obtenue par oxydation du nickel sont initialement dans l'état de faible résistance sans électroforming (Figure B-2-35b). Ce comportement a été observé sur tous les échantillons, quelles que soient les conditions d'oxydation.

2.6.3.2. Modes de commutation

(i) Commutation unipolaire

Sur les deux types d'empilements (*i.e.* NiO déposé et NiO obtenu par oxydation), des caractéristiques unipolaires I(V) (rampe contrôlée en tension) et V(I) (rampe contrôlée en courant) ont été séquentiellement mesurées. La Figure B-2-35a présente une séquence typique mesurée sur l'empilement Pt/NiO/Pt (aire de l'électrode supérieure = $7,8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$) :

- (i) étape d'électroforming à $V = 7,5 \text{ V}$ correspondant au passage de l'état initial de très forte résistance à l'état de faible résistance (état ON) ;
- (ii) commutation de l'état ON à l'état OFF (reset) lors de l'application de la tension de commutation $V_{\text{reset}} = 2,2 \text{ V}$ (la courant diminue brutalement lors de la rampe en tension) ;
- (iii) commutation de l'état OFF à l'état ON (set) à la tension $V_{\text{set}} = 5 \text{ V}$ caractérisée par une chute de tension pour une certaine valeur de courant.

La Figure B-2-35b, quant à elle, présente une séquence mesurée sur un empilement Ni/NiO/Ni/TiN/Ti (l'oxyde de nickel obtenu par oxydation à 400°C sous oxygène pur pendant 20 minutes). L'échantillon est initialement dans l'état de faible résistance sans étape d'électroforming. L'application d'une rampe de tension permet la commutation de l'état ON à l'état OFF à la tension $V_{\text{reset}} = 0,8 \text{ V}$. Lors de la rampe contrôlée en courant on observe la commutation de l'état OFF à l'état ON à la tension $V_{\text{set}} = 1,0 \text{ V}$.

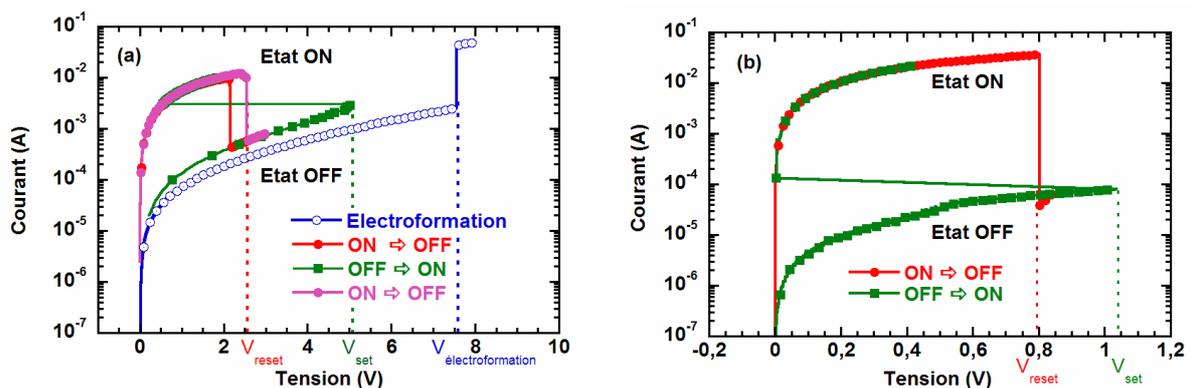


Figure B-2-35 : Alternance de rampes contrôlées en courant et en tension permettant d'évaluer la commutation unipolaire des empilements Pt/NiO/Pt (voie de dépôt) (a) et Ni/NiO/Ni/TiN/Ti (voie d'oxydation) (b).

Il est important de noter que pour les échantillons constitués d'une couche de NiO obtenue par oxydation, des commutations bipolaires ont été également observées. Cette caractéristique n'a pas été observée sur les échantillons à base de NiO déposé.

(ii) Commutation bipolaire

Dans la partie 2.5. de ce chapitre, les propriétés électriques des empilements Ni/NiO/Ni/TiN/Ti (NiO étant obtenu par oxydation) ont été évaluées en mode bipolaire. La Figure B-2-36 présente une séquence typique mesurée sur cet empilement. Dans le cas de commutations bipolaires, seules des rampes contrôlées en tension sont appliquées et la tension de set V_{set} est négative. La structure, initialement dans un état de faible résistance commute dans l'état de forte résistance, cette commutation se manifestant par une diminution brutale du courant à la tension V_{reset} . La structure, alors dans l'état OFF, commute dans un état de faible résistance lors de l'application d'une tension négative correspondant à la tension V_{set} .

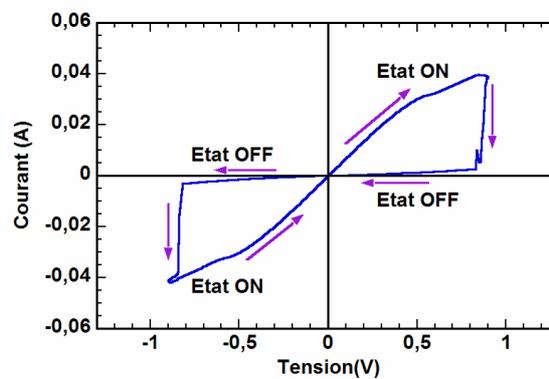


Figure B-2-36 : Caractéristique courant-tension mettant en évidence la commutation bipolaire d'un empilement Ni/NiO/Ni/TiN/Ti.

2.6.3.3. Cyclabilité

L'alternance des rampes contrôlées en tension et en courant a permis d'observer la commutation unipolaire réversible de l'état ON à l'état OFF de structures Pt/NiO/Pt. Sur la Figure B-2-37a, seuls les 12 premiers cycles sont représentés pour les empilements Pt/NiO/Pt dont la couche d'oxyde a été déposée par e-beam. On peut noter que, dans ce cas, l'endurance est limitée ; en effet, après 42 cycles, aucune commutation n'a été observée, la structure restant bloquée dans un état de faible résistance.

Dans le cas des structures dont la couche de NiO a été obtenue par oxydation, l'évaluation de l'endurance a été difficile à déterminer pour des commutations unipolaires puisque seuls quelques cycles ont pu être mesurés. En revanche, sur ces structures, plusieurs commutations bipolaires réversibles ont été observées comme l'illustre la Figure B-2-37b. Sur cette figure, seuls les sept premiers cycles sont représentés, mais l'endurance est étendue jusqu'à une trentaine de cycles environ.

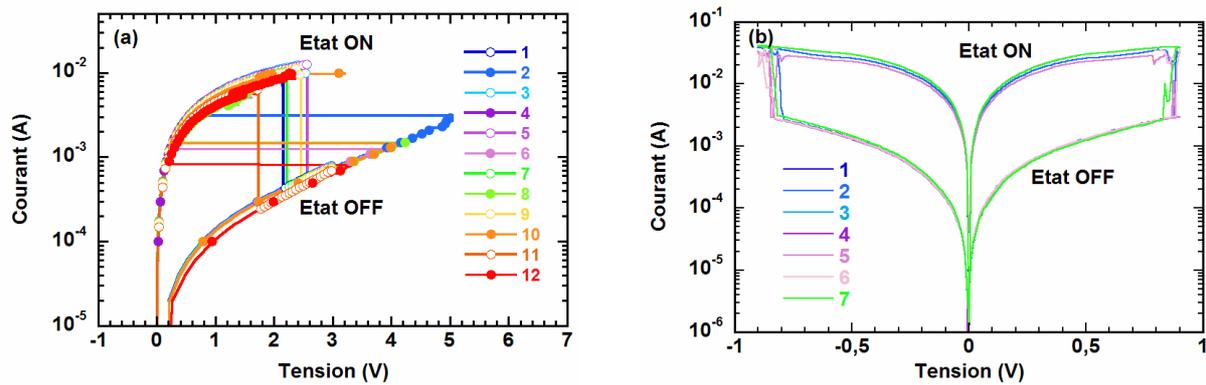


Figure B-2-37 : Evolution des caractéristiques courant-tension en fonction du nombre de cycles pour des empilements Pt/NiO/Pt (commutation unipolaire) (a) et Ni/NiO/Ni/TiN/Ti (commutation bipolaire) (b).

A partir de ces caractéristiques courant-tension, les tensions de commutation V_{set} et V_{reset} ainsi que les niveaux de courant correspondant aux états ON et OFF ont été extraits. Ces évolutions en fonction du nombre de cycles permettent d'évaluer la cyclabilité de ces structures.

2.6.3.4. Tension de programmation et niveaux de courant

Les Figure B-2-38a et b présentent les caractéristiques des commutations d'un empilement Pt/NiO/Pt. Les tensions de commutation V_{set} et V_{reset} ainsi que les niveaux de courant extraits à 0,4 V dans les états ON et OFF sont présentés. Tout d'abord, la moyenne des tensions de commutation sur 40 cycles est d'environ 2,5 V pour V_{reset} et 3,7 V pour V_{set} . Il est important de noter que les valeurs de V_{reset} sont plus stables que celles de V_{set} . L'hypothèse d'un mécanisme filamentaire peut expliquer ce comportement. Le rapport entre les courants des états ON et OFF est, quant à lui, de l'ordre de 40. Les niveaux de courant ne varient quasiment pas en fonction du nombre de cycles. L'évolution des courants confirme que la structure reste bloquée dans l'état de faible résistance après 40 cycles.

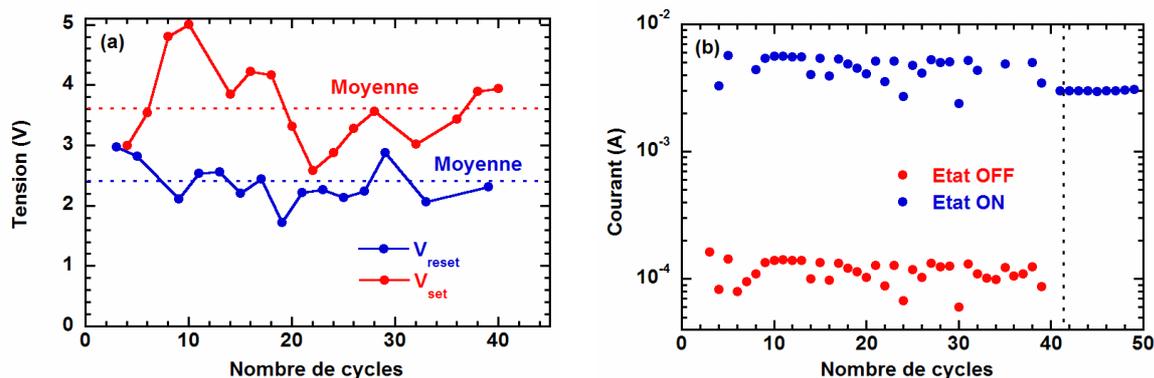


Figure B-2-38 : (a) Evolution des tensions de commutation en fonction du nombre de cycles pour une structure Pt/NiO/Pt. (b) Variation des niveaux de courant, en fonction du nombre de cycles, extraits à 0,4 V.

Les Figure B-2-39a et b présentent l'évolution, en fonction du nombre de cycles, des tensions de commutation et des niveaux de courant des états de faible et de forte résistances extraits à 0,4 V à partir des caractéristiques I(V) bipolaires mesurées sur les empilements Ni/NiO/Ni (oxyde obtenu par oxydation du nickel). Les tensions de commutation sont stables en fonction du nombre de cycles et les valeurs moyennes de V_{reset} et V_{set} sont respectivement égales à 0,8 et -0,8 V environ. La stabilité en fonction du nombre de cycles est également observée sur les niveaux de courant des états de faible et de forte résistances. Le rapport I_{ON}/I_{OFF} est de l'ordre de 24.

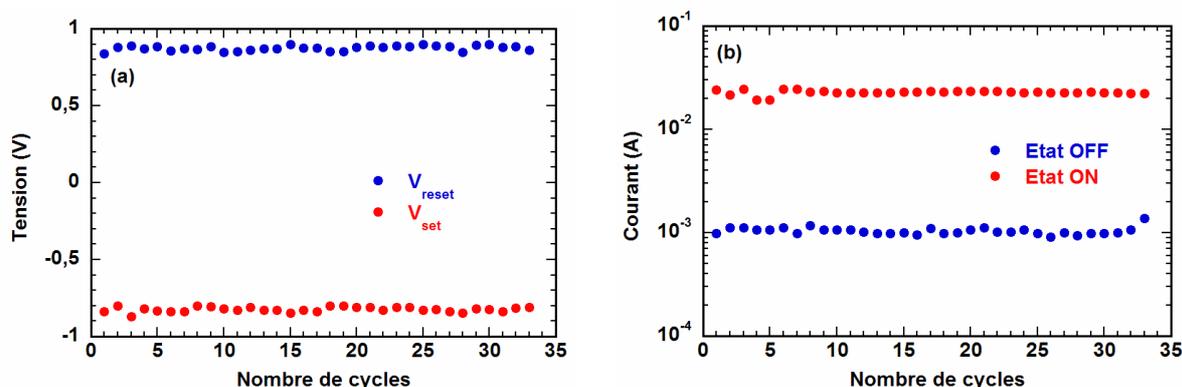


Figure B-2-39 : (a) Evolution des tensions de commutation en fonction du nombre de cycles pour une structure Ni/NiO/Ni/TiN/Ti. (b) Variation des niveaux de courants, en fonction du nombre de cycles, extraits à 0,4 V.

En résumé, les niveaux de courant ainsi que les tensions de commutation mesurés sur les échantillons constitués d'une couche de NiO obtenue par oxydation sont plus stables au cours des cycles que ceux obtenus sur les structures avec du NiO déposé. Cependant, la discrimination entre les états de faible et de forte résistance est meilleure dans le cas des structures à base

d'oxyde déposé : le rapport I_{ON}/I_{OFF} passe de 24 pour le NiO obtenu par oxydation à 70 pour l'oxyde déposé. Les tensions de commutation sont, quant à elles, plus importantes dans le cas des échantillons dont la couche de NiO a été déposée. Enfin, les niveaux de courant dans l'état de forte résistance sont dix fois plus élevés dans le cas du Ni oxydé. Toutefois, les structures n'ayant pas la même surface, il s'avère nécessaire de faire une étude systématique en fonction du diamètre de l'électrode supérieure.

2.6.3.5. Influence de la surface de l'électrode supérieure

Des caractéristiques courant-tension ont été mesurées sur des empilements Pt/NiO/Pt (constitués d'une couche de NiO déposée) dont le diamètre de l'électrode supérieure variaient de 315 à 813 μm . La Figure B-2-40 présente l'évolution des niveaux de courant, extraits à 0,4 V, dans les états ON et OFF, en fonction du nombre de cycles pour différents diamètres d'électrode supérieure. Il est important de noter, tout d'abord, que le courant à 0,4 V dans l'état de faible résistance est indépendant de la surface de l'électrode supérieure en Pt (la valeur du courant est d'environ 4,5 mA). Cette caractéristique est en faveur d'un mécanisme filamentaire dans lequel le courant circule par des chemins de conduction formés sous l'électrode supérieure. Ce phénomène est semblable à celui observé dans les quasi-claquages des oxydes de grille dans les technologies MOS. En revanche, dans l'état de forte résistance, le courant diminue nettement lorsque la surface de l'électrode supérieure est réduite. Ce résultat indique que la conduction dans l'état de forte résistance est dépendant de la surface de l'électrode supérieure tandis que la formation de chemins de conduction de type filamentaire dans l'oxyde peut expliquer la conduction dans l'état de faible résistance [Jung, 2007 ; Sim, 2005]. De plus, dans le cas des structures avec des électrodes supérieures de surface plus importante (813 μm de diamètre), aucune commutation n'a été observée, le courant restant constant au cours des cycles (environ 1 mA). Dans ce cas, la tension d'électroforming n'est pas atteinte et la structure reste dans l'état initial de très forte résistance.

Concernant les tensions de programmation, la tension d'électroforming croît sensiblement lorsque la surface de l'électrode supérieure augmente (7,4 et 8,5 V pour des surfaces d'électrode supérieure respectives de $7,8 \times 10^{-4}$ et 2×10^{-3} cm^2). Les tensions de commutation V_{set} et V_{reset} quant à elles, ne dépendent pas de la surface de l'électrode supérieure.

Ainsi, les caractéristiques de commutation telles que la tension d'électroforming et le rapport des courants I_{ON}/I_{OFF} sont améliorées lorsque la surface de l'électrode supérieure décroît, cette tendance étant favorable à la réduction de taille de l'élément de mémorisation. En revanche,

le courant d'effacement ou reset (commutation ON \rightarrow OFF) ne semble pas dépendre de la surface et reste élevé (quelques mA) pour des applications futures.

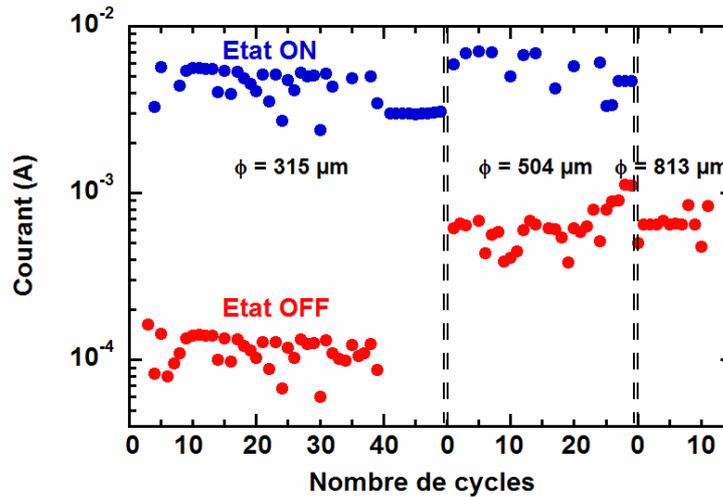


Figure B-2-40 : Evolution des niveaux de courant des états de faible et de forte résistances pour des empilements NiO/Pt recouverts d'une électrode supérieure de Pt de diamètres différents.

L'influence de la surface de l'électrode supérieure a également été évaluée sur les empilements Ni/NiO/Ni dont la couche de NiO a été obtenue par oxydation à 400°C sous O_2 pur durant 20 minutes. Le diamètre de l'électrode supérieure variait de 160 à $440 \mu\text{m}$. La Figure B-2-41 présente l'évolution des niveaux de courant, extraits à 0,4 V, des états de faible et de forte résistances en fonction du diamètre de l'électrode supérieure. Chaque point présenté sur la Figure B-2-41 résulte d'une moyenne effectuée sur dix échantillons. Comme sur les empilements Pt/NiO/Pt constitués d'une couche de NiO déposée, le courant dans l'état de faible résistance est indépendant de la surface de l'électrode supérieure. La valeur moyenne du courant est d'environ 27 mA. Ainsi, comme dans le cas des structures Pt/NiO/Pt précédentes, la formation de chemins de conduction de type filamentaire dans l'oxyde peut expliquer la conduction dans l'état de faible résistance [Jung, 2007 ; Sim, 2005]. En revanche, le courant dans l'état de forte résistance dépend significativement de la surface de l'électrode supérieure.

Pour un même diamètre d'électrode supérieure (*e.g.* $\phi = 315 \mu\text{m}$), une comparaison des niveaux de courant des états de faible et de forte résistances peut être effectuée entre des couches de NiO déposée par e-beam et celles obtenues par oxydation. Dans le cas de couches déposées, le niveau moyen de courant dans l'état ON est de l'ordre de 4,2 mA et celui de l'état OFF s'élève à 0,11 mA. Pour les couches obtenues par oxydation, le niveau moyen de courant de l'état ON est 6 fois plus important soit environ 27 mA. Le courant de l'état OFF est, quant à lui, de l'ordre

de 8,3 mA. Le rapport des niveaux de courant entre les états ON et OFF est de 38 pour les couches déposées et seulement de 3,2 pour les couches obtenues par oxydation.

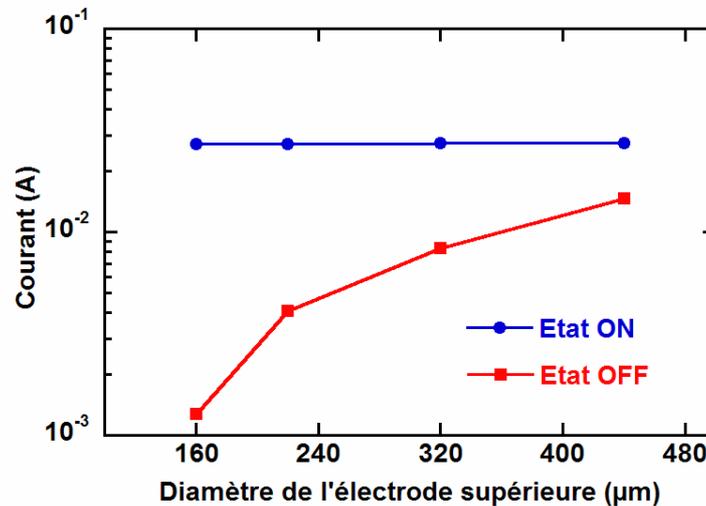


Figure B-2-41 : Evolution des niveaux de courant des états de faible et de forte résistances pour des empilements NiO/Ni/TiN/Ti recouverts d'une électrode supérieure de Ni de diamètres différents.

2.6.3.6. Rétention

En termes de performances, la rétention d'une mémoire est son aptitude à conserver un état donné dans le temps. En effet, spontanément et sur des échelles de temps variables, les niveaux de courant caractérisant un état de résistance donné peuvent évoluer jusqu'à la perte de l'information stockée. En termes de spécifications technologiques, à l'instar des technologies conventionnelles, une mémoire OxRRAM doit être capable de conserver une information pendant 10 ans à 85°C.

Des tests de rétention ont été effectués sur les empilements formés d'une couche de NiO déposée et ceux obtenus par oxydation du Ni (400°C – 20 minutes – O₂ pur). Les structures ont été programmées initialement dans l'état de faible ou de forte résistance. En utilisant des rampes de tension triangulaire jusqu'à 0,5 V, des lectures fréquentes des niveaux de courant ont été effectuées à température ambiante. Il est important de mentionner que la tension de lecture choisie est positive et plus faible que la tension de commutation V_{set} pour éviter tout changement d'état lors de la lecture. Comme le montre la Figure B-2-42a, lorsque la structure mémoire à base de NiO déposé est programmée dans l'état de faible résistance, une diminution du courant, correspondant à un changement d'état spontané, apparaît entre 10⁴ et 2,15×10⁴ secondes (soit entre 3 et 6 heures environ). En revanche, dans l'état de forte résistance, aucune commutation n'a

été observée en 10^5 secondes. Ce test de rétention indique donc que l'état de forte résistance est le plus stable.

Dans le cas des échantillons à base de NiO obtenu par oxydation, aucun changement d'état n'a été observé pendant 10^5 secondes et ce que quel que soit l'état dans lequel la structure mémoire a été programmée initialement. Ces tests révèlent que l'état de faible résistance est aussi stable dans le temps que l'état de forte résistance.

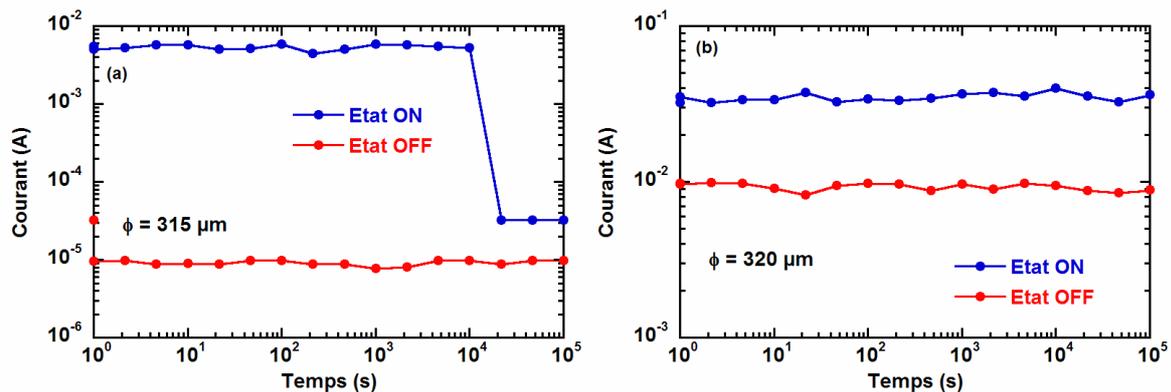


Figure B-2-42 : Tests de rétention effectués sur des empilements à base de NiO déposé (a) ou de Ni oxydé (b) programmés soit dans l'état ON soit dans l'état OFF. La tension de lecture est égale à +0,5 V.

2.6.4. Synthèse

Les différentes caractéristiques courant-tension analysées dans cette partie ont permis d'évaluer les deux méthodes d'obtention de la couche d'oxyde de nickel : dépôt par e-beam ou oxydation d'une couche de nickel par un recuit thermique rapide. Ces tests ont mis en évidence des différences notables de comportement électrique :

- (i) Les couches de NiO obtenues par oxydation du nickel sont initialement dans l'état de faible résistance sans étape d'électroforming contrairement aux couches de NiO déposées pour lesquelles il est nécessaire d'appliquer des tensions élevées (supérieures à 7 V) afin d'initier la commutation.
- (ii) Pour les échantillons à base de NiO déposé, seule l'application alternée de rampe de tension et de courant a permis d'obtenir des commutations réversibles, *i.e.* comportement unipolaire. Dans le cas des couches de Ni oxydées, les deux modes de commutation, unipolaire et bipolaire, ont été observés.
- (iii) Les tensions de commutation ainsi que les niveaux de courant sont plus stables en fonction du nombre de cycles pour les échantillons composés d'une couche de Ni

Chapitre 2 : Structures résistives élémentaires : optimisation des étapes technologiques en vue d'une amélioration des performances électriques

oxydé. De plus, les tensions de commutation sont significativement plus faibles pour ce type d'empilements.

- (iv) Pour une même surface d'électrode supérieure, la discrimination entre les états de faible et forte résistances est meilleure dans le cas d'empilements à base de NiO déposé.
- (v) Les niveaux de courant pour les états de faible et de forte résistance sont plus faibles pour les échantillons composés d'une couche d'oxyde déposée.
- (vi) les tests de rétention ont mis en évidence un changement d'état après 4 heures pour les empilements à base de NiO déposé. En revanche, pour les échantillons obtenus par oxydation, aucune commutation spontanée n'a été observée après 10^5 secondes.

Le Tableau B-2-5 résume les caractéristiques électriques de chaque oxyde de nickel recouvert d'une électrode supérieure de $315 \mu\text{m}$ de diamètre : ce tableau permet d'effectuer une comparaison rapide des deux méthodes d'obtention de l'oxyde de nickel.

Obtention du NiO	Etat initial	Type de commutation	Etape d'électroforming	V_{set} (V)	V_{reset} (V)	Endurance	Fenêtre mémoire	Rétention
Dépôt par e-beam	OFF	Bipolaire	Oui ($V_{\text{forming}} > 7 \text{ V}$)	3,7	2,5	40 cycles	38	$< 2,15 \times 10^5 \text{ s}$ (état ON)
Oxydation	ON	Unipolaire et bipolaire	Non	- 0,8	0,8	34 cycles	3,2	$> 10^5 \text{ s}$

Tableau B-2-5 : Comparaison des caractéristiques électriques de couches de NiO déposées ou obtenues par oxydation d'une couche de Ni.

Les caractérisations électriques de ces structures tendent à montrer que les performances sont meilleures lorsque la surface de l'électrode supérieure diminue, avec en particulier une meilleure discrimination des deux états de résistances. Cette tendance est prometteuse si l'on considère la nécessité de réduction de taille des éléments de mémorisation. On doit noter, toutefois, une valeur élevée du courant d'effacement (commutation ON (OFF) qui ne semble pas décroître lorsque la surface de l'électrode diminue. Ainsi, en termes d'intégration, il s'avère nécessaire de trouver des solutions technologiques permettant de réduire significativement ce courant.

2.7. Quels choix pour des structures intégrées ?

2.7.1. Bilan des améliorations apportées

Cette étude, menée sur les condensateurs élémentaires, a permis de montrer l'optimisation progressive des conditions d'oxydation de la couche de nickel permettant d'obtenir des commutations réversibles entre les états de faible et de forte résistances. Cette étude s'est appuyée sur des caractérisations électriques et microstructurales qui ont permis d'appréhender les cinétiques d'oxydation sous diverses conditions thermodynamiques. Dans un premier temps, des expériences de diffraction de rayons X in situ à haute température ont mis en évidence la compétition entre deux mécanismes apparaissant lors de l'étape dite d'oxydation : la recristallisation de la couche de nickel et son oxydation durant le traitement thermique sous atmosphère oxydante. Ceci a permis de préconiser un recuit préalable sous vide de 10 minutes à 500°C afin de stabiliser la microstructure de la couche de nickel avant son oxydation. Par la suite, une délamination a été observée entre la couche de Ni et l'oxyde de SiO₂. Pour résoudre ce problème, une double couche d'adhésion de TiN/Ti a ainsi été insérée en dessous de la couche de Ni. Les caractérisations électriques ont mis en évidence des différences de comportement importantes selon la méthode de dépôt de la couche TiN/Ti. En effet, des commutations réversibles ont uniquement été observées lorsque les deux couches de TiN et Ti sont déposées par un procédé plasma (i.e. IMP).

2.7.2. Un avantage certain pour la voie d'oxydation...

Afin d'évaluer l'apport de cette méthode d'obtention du NiO originale par rapport à une technique de dépôt plus traditionnelle, les performances des échantillons Ni/NiO/Ni/TiN(IMP)/Ti(IMP) ont été comparées à celles de structures Pt/NiO/Pt, dont la couche de NiO a été obtenue par un dépôt physique en phase vapeur (i.e. e-beam ou EBPVD). De nombreuses différences de comportement électrique ont été mises en évidence. En effet, la couche de NiO obtenue par oxydation possède l'avantage d'être initialement dans l'état de faible résistance sans étape d'électroforming nécessaire pour la voie de dépôt. De plus, ces couches présentent un comportement unipolaire et bipolaire avec des tensions de commutation faibles (< 1 V). En revanche, les niveaux de courant dans les états de faible et de forte résistance sont plus faibles pour les empilements à base de NiO déposé avec une meilleure discrimination de ces deux états. Cependant, il est possible d'améliorer ces caractéristiques pour l'oxyde de nickel obtenu par oxydation en diminuant la surface de l'électrode supérieure avec une diminution

Chapitre 2 : Structures résistives élémentaires : optimisation des étapes technologiques en vue d'une amélioration des performances électriques

significative du niveau de courant dans l'état OFF. Enfin, en termes d'endurance, les caractéristiques des deux échantillons sont assez semblables.

Au-delà des considérations sur les performances électriques, la voie d'oxydation est une méthode locale et sélective. En effet, en maîtrisant les conditions thermodynamiques et la microstructure initiale de la couche de nickel, il semble possible de limiter spatialement l'oxyde formé et d'en contrôler son épaisseur. D'autre part, cette méthode ne nécessite pas d'étape de gravure de la couche d'oxyde qui peut engendrer des défauts sur les bords des motifs et entraîner l'apparition de courants de fuite importants.

Ainsi, en raison des performances électriques attractives des éléments de mémorisation formés et de ses potentialités de "transférabilité" à des structures de faibles dimensions, la méthode d'obtention du NiO à partir de l'oxydation d'une couche de nickel a été poursuivie. Le prochain chapitre présentera les étapes de fabrication des structures mémoires de très haute densité et les caractéristiques électriques associées.

Chapitre 3 : Vers l'intégration
de l'oxyde de nickel
dans des structures de faibles dimensions

Le chapitre précédent a traité de l'optimisation des étapes technologiques permettant d'améliorer les performances électriques de structures élémentaires Métal/NiO/Ni. Plus particulièrement, des études ont été menées en collaboration étroite avec l'IMEC sur des structures à base d'oxyde de nickel obtenues par oxydation du nickel. Les différentes caractérisations ont montré que le recuit de la couche de nickel avant oxydation ainsi que l'insertion d'une couche de TiN/Ti entre les films de SiO₂ et de Ni permettent d'améliorer significativement les performances électriques des empilements. Par ailleurs, la réduction de la surface de l'électrode supérieure semble s'accompagner d'une meilleure discrimination des deux états de résistance. Par conséquent, les études faites sur ces structures élémentaires tendent à montrer que de meilleures performances électriques sont à attendre pour des dispositifs fortement intégrés.

Ainsi, en vue de l'intégration de l'oxyde de nickel dans des structures de faibles dimensions, il est apparu stratégique de développer des réseaux de vias de diamètre variant entre 150 et 300 nm. Une approche expérimentale "multi-échelles" a été développée afin de caractériser les propriétés électriques et microstructurales de l'oxyde de nickel formé sélectivement à la base des vias. Une fois encore, ce travail résulte d'une collaboration étroite entre l'IMEC et l'IM2NP dans le cadre de l'action Marie Curie APROTHIN ("Advanced PROcess Technologies for Horizontal INtegration", FP6, no. 514221).

3.1. Approche expérimentale

3.1.1. Fabrication de structures intégrées

La Figure B-3-1 présente un schéma de l'empilement complet constitué de plusieurs couches : le substrat de silicium monocristallin était recouvert d'une couche de nitrure de silicium Si₃N₄ puis d'une couche d'oxyde amorphe SiO₂. Au-dessus de la couche de SiO₂ a été déposée une couche de Ti, elle-même recouverte d'une couche de TiN. Comme dans le cas des structures décrites au chapitre 2, deux méthodes ont été utilisées pour déposer les couches de Ti et TiN. Une première série d'échantillons a été obtenue en déposant tout d'abord une couche de 15 nm de Ti par une méthode plasma (*i.e.* IMP), la couche de TiN de 10 nm étant, quant à elle, déposée par MOCVD. Dans la seconde série d'échantillons, une couche de 40 nm de TiN a été déposée sur 20 nm de Ti, ces deux couches étant déposées par IMP. L'étude menée dans le chapitre précédent a montré que ces couches permettent une meilleure adhésion du film de 100 nm de nickel déposé par PVD. Comme pour les échantillons déposés en pleine plaque, une étape de recuit sous vide à 500°C de 10 minutes a permis de stabiliser la microstructure du nickel. Celle-ci

3.1.2. Méthodologie de caractérisation des structures intégrées

La qualification du procédé d'intégration de l'oxyde de nickel dans des vias de faibles dimensions a nécessité la mise en œuvre de moyens de caractérisation performants. Tout d'abord, la cinétique d'oxydation de réseaux de vias a été étudiée par diffraction de rayons X à haute résolution sur la ligne synchrotron BM2 à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facilities) à Grenoble. La taille du faisceau de rayons X a été limitée à 2 mm afin d'étudier des réseaux de vias de diamètre variant de 150 à 200 nm. Les photons sélectionnés par un double monochromateur avaient une longueur d'onde de 0,889 Å. En utilisant un four fonctionnant sous atmosphère contrôlée (sous oxygène pur dans notre cas), des expériences de diffraction de rayons X *in situ* à différentes températures en incidence faible ont été menées. La grande brillance de la source disponible sur la ligne BM2 et le rapport signal/bruit élevé ont permis d'appréhender la cinétique d'oxydation du nickel dans le fond des vias.

Afin de poursuivre l'étude sur des vias de taille unique, des expériences de diffraction de rayons X ont été menées sur la ligne microfaisceau ID11 à l'ESRF. Le dispositif de focalisation disponible sur cette ligne a permis de réduire la taille du faisceau de rayons X à un spot circulaire de 30 µm de diamètre. Toutes les expériences ont été effectuées à température ambiante avec des photons de longueur d'onde de 0,409 Å. Les diagrammes de diffraction ont été collectés en transmission avec une incidence de 135° par rapport à la direction du faisceau incident et à l'aide d'une caméra CCD (diagrammes bidimensionnels).

Afin de réduire encore l'échelle d'étude à quelques vias, des analyses par microscopie électronique en transmission (MET) ont été effectuées. Les échantillons MET ont été préparés par une technique de découpe par faisceau d'ions (FIB, Focused Ion Beam) disponible sur la plateforme "Caractérisation" du CIM PACA à Rousset ou au CP2M à Marseille. Ces lames ont ensuite été observées en utilisant soit un microscope Technai G² (Compagnie FEI) fonctionnant à 200 kV (longueur d'onde = 0,0251 Å) disponible à l'IM2NP à La Garde soit un microscope Titan (Compagnie FEI) fonctionnant à 300 kV disponible sur la plateforme "Caractérisation" du CIM PACA à Rousset. Ces analyses ont permis, dans un premier temps, de vérifier la concordance entre le dessin des masques utilisés et les motifs des échantillons obtenus. De plus, ces observations locales ont été couplées à des analyses EDS de spectroscopie dispersive en énergie de rayons X afin d'appréhender la microstructure des films de Ni et NiO. Ces expériences ont été complétées par une étude en microscopie à force atomique (AFM) permettant d'évaluer, à l'échelle locale, les caractéristiques dimensionnelles des réseaux de vias. Ces analyses ont été effectuées sur un AFM Park XE-100 en mode non contact à l'IM2NP à La Garde, en utilisant

des pointes en silicium à haut facteur de forme. Afin d'obtenir une information sur la conductivité locale, des mesures complémentaires ont été menées sur un microscope VEECO D3100 en mode contact à l'aide d'une pointe conductrice PtIr permettant des mesures simultanées d'AFM et de C-AFM (Conductive Atomic Force Microscopy). De cette manière, il a été possible de corréler la topographie des échantillons à la réponse en courant.

Ainsi, comme le résume la Figure B-3-3, la méthodologie de caractérisation suivie repose sur l'utilisation de techniques à différentes échelles.

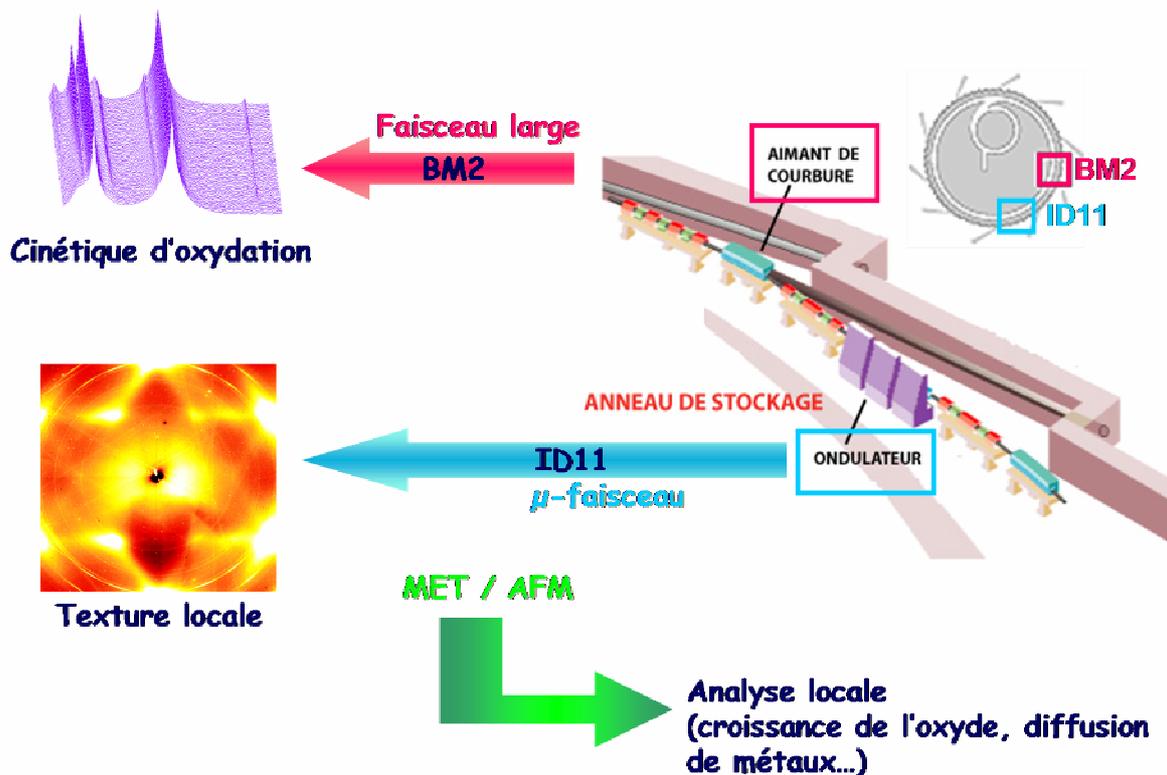


Figure B-3-3 : Synoptique de la méthodologie de caractérisation "multi-échelles" des réseaux de vias de faibles dimensions dans lesquels l'oxyde de nickel est intégré.

3.2. Caractérisation microstructurale avant oxydation

La Figure B-3-4 présente une section transverse MET de vias ouverts sur un empilement incluant des couches de TiN et de Ti déposées par IMP. Ces observations ont été effectuées avant oxydation afin de (i) vérifier la métrologie des couches ; (ii) contrôler l'ouverture des vias ; (iii) s'assurer de la concordance entre le dessin des masques et les motifs obtenus. Les différents contrastes permettent de distinguer chaque couche de l'empilement : l'épaisseur moyenne des couches de TiN/Ti et de Ni sont respectivement de 60 et 100 nm, valeurs en accord avec les

épaisseurs attendues. La couche de Ni est dense et constituée de grains dont la taille moyenne est de 180 nm. L'interface Ni/TiN est plane et ne présente aucun défaut. Enfin, la profondeur des vias est estimée à 350 nm, valeur en adéquation avec l'épaisseur cumulée SiO₂/SiC. Ces dernières observations ont été confirmées par microscopie à force atomique sur des vias de 300 nm de diamètre. L'utilisation de pointes à haut facteur de forme en silicium a permis d'atteindre le fond des vias et d'estimer ainsi leur profondeur à 350 nm (Figure B-3-4b).

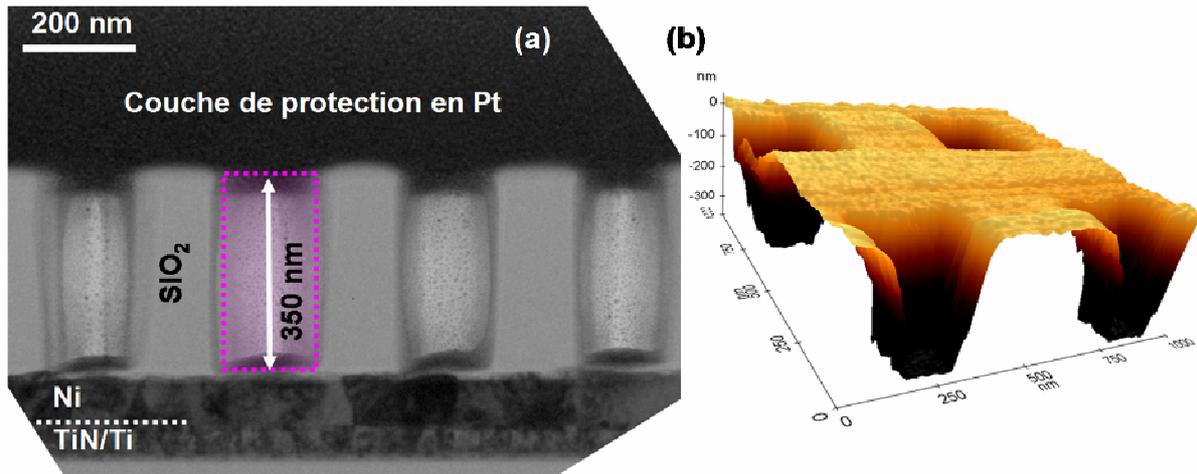


Figure B-3-4 : Série de vias ($\phi_{\text{via}} = 150 \text{ nm}$) avant oxydation: (a) section transverse obtenue par microscopie électronique en transmission à partir d'une lame découpée par FIB ; (b) profil AFM du réseau de vias.

Un intérêt particulier a été porté sur l'impact de la couche de TiN/Ti sur la microstructure de la couche de nickel. Comme cela a été mentionné dans la partie 3.1.1., deux méthodes de dépôt ont été utilisées pour obtenir les couches de TiN et de Ti, *i.e.* IMP et MOCVD. Afin d'évaluer l'effet de ces couches, des réseaux denses de vias de 300 nm de diamètre ont été analysés, avant oxydation, par diffraction de rayons X à haute résolution sur la ligne microfaisceau ID11 à l'ESRF. Les diagrammes de diffraction bidimensionnels enregistrés sont présentés sur les Figure B-3-5a et b pour les deux types de substrats. Tout d'abord, les tâches ponctuelles et les traînées de diffusion sont attribuées au substrat monocristallin de silicium. Le diagramme de diffraction 2D des échantillons comprenant des couches de TiN et de Ti déposées par IMP présente des anneaux de Debye quasi-continus correspondant aux réflexions (111) et (200) du nickel. En revanche, sur les empilements dans lesquels la couche de TiN a été déposée par MOCVD, la discontinuité des anneaux de diffraction peut être attribuée à une texture plus forte du nickel. Il est important de noter que la texture est homogène sur l'ensemble de l'échantillon.

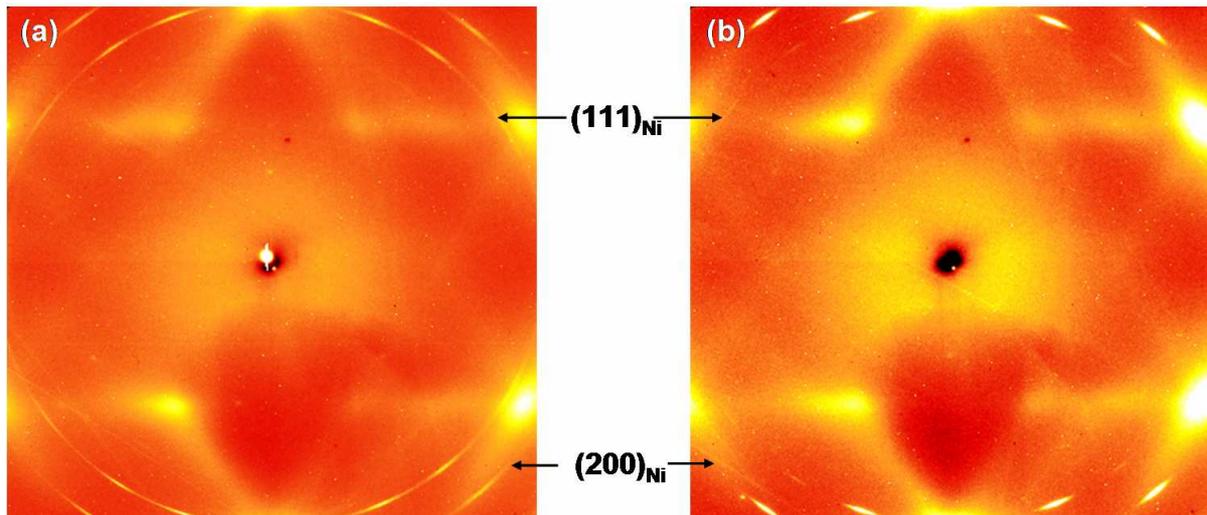


Figure B-3-5 : Diagrammes de diffraction bidimensionnels enregistrés sur la ligne microfaisceau ID11 à l'ESRF. Analyses effectuées sur des réseaux de vias de 300 nm de diamètre afin d'évaluer l'impact de la couche de TiN déposée soit par IMP (a), soit par MOCVD (b), sur la microstructure du nickel.

Afin de confirmer la texture des films de nickel, des analyses de diffraction X complémentaires ont été menées sur les réseaux de vias de diamètre variant entre 140 et 200 nm avant oxydation. Ces expériences ont été effectuées sur la ligne BM2 à l'ESRF. Les Figure B-3-6a et b présentent les diagrammes de diffraction obtenus sur ces empilements. Des franges de Laue sont observées sur la réflexion (111) du nickel déposé sur une couche de TiN (MOCVD) (Figure B-3-6b) alors qu'elles ne sont pas présentes lorsque le film de Ni est déposé sur du TiN (IMP). Ces observations permettent de confirmer que le nickel déposé sur du TiN (MOCVD) est fortement texturé dans la direction [111]. L'observation de nombreuses franges de Laue sur un domaine angulaire assez étendu indique également une bonne homogénéité en épaisseur de la couche de nickel et une faible rugosité d'interface.

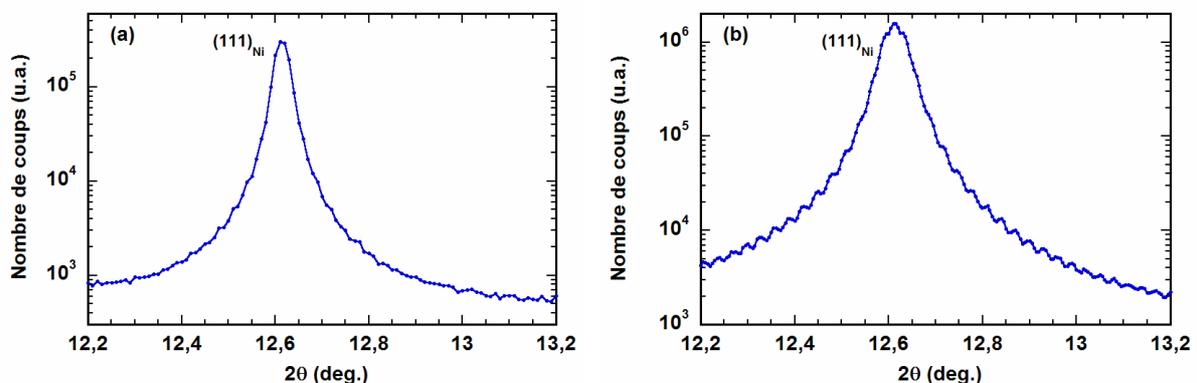


Figure B-3-6 : Diagrammes de diffraction de rayons X obtenus sur des réseaux de vias dont le film de nickel a été déposé sur une couche de TiN obtenue soit par IMP (a) soit par MOCVD (b).

3.3. Oxydation du nickel intégré dans des vias

3.3.1. Impact de la microstructure du Ni sur les propriétés électriques

Des caractéristiques courant-tension ont été mesurées sur des réseaux de vias de 300 nm de diamètre dont la couche de TiN a été déposée soit par IMP soit par MOCVD. Ces échantillons ont été oxydés en utilisant un traitement thermique rapide sous oxygène pur à 500°C durant 3 minutes. Des commutations réversibles entre les états de faible et de forte résistances ont été observées sur les empilements comprenant un film de nickel déposé sur une couche de TiN (IMP) comme l'illustre la Figure B-3-7a. En revanche, sur l'échantillon à base de TiN (MOCVD), aucune commutation n'a été observée (Figure B-3-7b), la structure restant dans l'état de faible résistance quelle que soit la tension appliquée. Il est important de noter que les niveaux de courant dans l'état ON sont identiques pour les deux types d'échantillons.

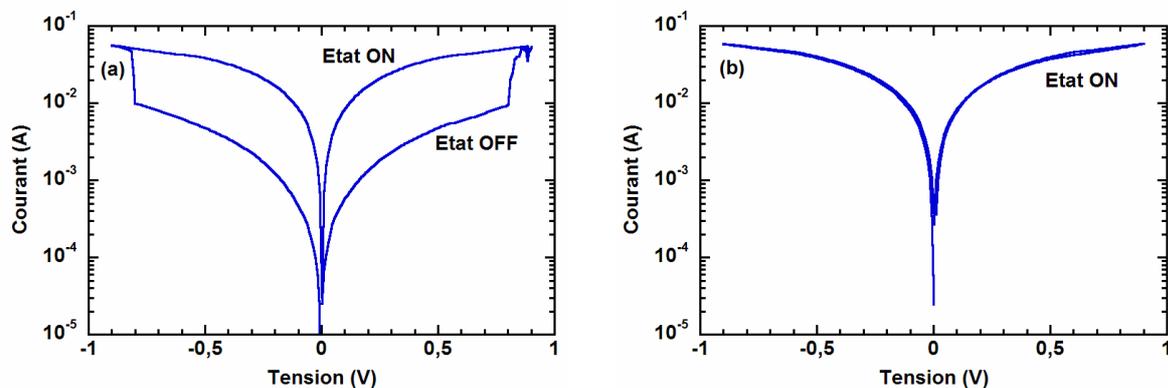


Figure B-3-7 : Caractéristiques courant-tension mesurées sur des réseaux de vias oxydés à 500°C durant 3 minutes sous oxygène pur. Le film de nickel a été déposé sur une couche de TiN obtenue soit par IMP (a) soit par MOCVD (b).

Afin de comprendre cette différence de comportement électrique, des analyses de diffraction de rayons X à haute résolution ont été menées sur la ligne synchrotron BM2 à l'ESRF. Ces analyses ont permis d'appréhender la cinétique d'oxydation du nickel déposé sur les deux types de substrats et d'analyser la microstructure de l'oxyde de nickel et du nickel après oxydation.

3.3.2. Etude *in situ* de la cinétique d'oxydation du nickel

Afin d'appréhender la cinétique d'oxydation du nickel intégré dans des structures de faibles dimensions, un four fonctionnant sous atmosphère contrôlée (oxygène pur dans le cas présent) a été installé sur la ligne BM2. La grande brillance du faisceau de rayons X disponible sur la ligne BM2 et le rapport signal/bruit élevé ont permis d'appréhender la cinétique d'oxydation

du nickel au fond de vias de diamètres compris entre 140 et 200 nm. Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés à partir de scans $\alpha-2\theta$ (incidente faible et fixe) ou à partir de scans symétriques $\theta-2\theta$. Les diagrammes de diffraction $\alpha-2\theta$ permettent d'obtenir des informations plus précises sur le début de l'oxydation alors que les scans $\theta-2\theta$ amènent une information sur la fin de l'oxydation du nickel.

(i) Cinétique d'oxydation du Ni déposé sur une couche de TiN (IMP)

Une première série d'expériences de diffraction de rayons X, menée sur la ligne BM2, a été réalisée sur des réseaux de vias ouverts sur un empilement dans lequel les couches de TiN et de Ti ont été déposées par IMP. L'acquisition des diagrammes de diffraction $\theta-2\theta$ et $\alpha-2\theta$ a été effectuée grâce à un détecteur ponctuel. Avant oxydation, les empilements ont tout été recuits sous vide primaire jusqu'à 700°C dans le four installé sur la ligne BM2. La Figure B-3-8 compare les diagrammes de diffraction obtenus à partir des scans $\theta-2\theta$ à température ambiante et à 700°C après la montée en température sous vide. Le recuit sous vide ne modifie pas significativement la microstructure du nickel puisque l'intensité et la largeur intégrale des réflexions (111) et (200) sont pratiquement inchangées. Ceci n'est pas surprenant puisqu'un recuit de recristallisation a été ajouté aux étapes de fabrication (*cf.* §3.1.1.). Par ailleurs, le déplacement des raies (111) et (200) vers les petits angles de diffraction s'explique par une simple dilatation de la maille cristalline. Enfin, des phases supplémentaires, identifiées par des étoiles sur la Figure B-3-8, sont apparues durant le recuit sous vide. Différentes hypothèses peuvent expliquer leur apparition : la diffusion de Ti vers la partie supérieure des vias ou la modification de la microstructure des couches de TiN et de Ti durant la montée en température. A ce stade de l'étude, il est difficile d'apporter une explication sûre quant à l'origine et à la nature de ces phases.

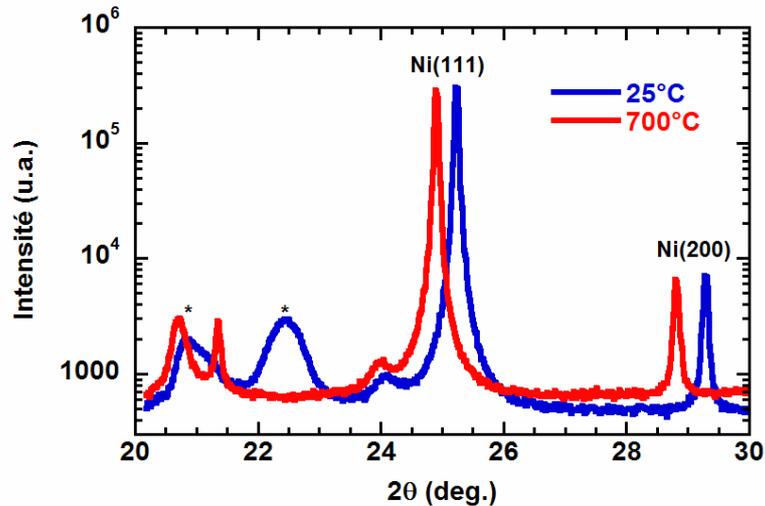


Figure B-3-8 : Evolution des diagrammes de diffraction de rayons X obtenus à partir des scans θ - 2θ durant de la montée en température sous vide.

Après la montée en température sous vide, l'oxygène a été introduit dans le four afin d'oxyder le nickel laissé découvert dans le fond des vias. Les diagrammes de diffraction ont été collectés sous balayage d'oxygène en isotherme à 700°C, ceci permettant de suivre la cinétique d'oxydation. Le domaine angulaire a été limité à une plage allant de 20 à 22,5° en 2θ contenant la réflexion $(111)_{\text{NiO}}$. Comme l'illustrent les représentations en trois dimensions, la variation temporelle de l'intensité diffractée de la phase NiO permet de suivre la croissance de l'oxyde (Figure B-3-9a et b). La Figure B-3-9a présente les diagrammes de diffraction obtenus à partir des scans α - 2θ (incidence fixe et faible) qui permettent d'obtenir des informations précises sur le début de l'oxydation. L'alternance avec des scans θ - 2θ (Figure B-3-9b) amène des informations détaillées sur la fin de l'oxydation.

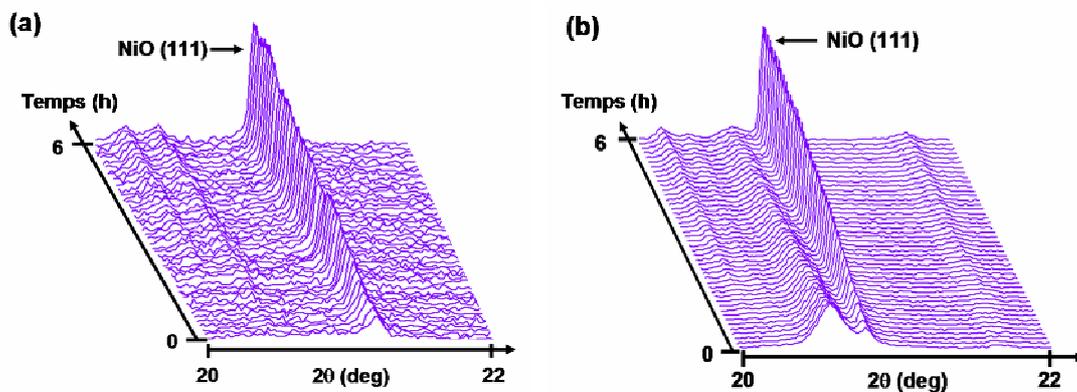


Figure B-3-9 : Représentation en trois dimensions de l'évolution temporelle de l'intensité de la raie (111) de l'oxyde de nickel à 700°C sous oxygène pur. Les diagrammes de diffraction ont été obtenus à partir de scans α - 2θ (a) et θ - 2θ (b).

Les données expérimentales des scans α - 2θ ont été traitées par une méthode d'ajustement de profil utilisant le programme Winplotr [Roissnel, 2001]. La Figure B-3-10a présente la variation en fonction du temps, à 700°C, de l'intensité intégrée de la raie (111)_{NiO} confirmant la formation de l'oxyde de nickel. De plus, l'extraction des largeurs intégrales β à partir des ajustements profils, a permis d'obtenir l'évolution temporelle de la taille moyenne des cristallites D (Figure B-3-10b). Cette évolution illustre la croissance des cristallites de NiO qui atteignent une taille de 60 nm après 6 heures d'oxydation.

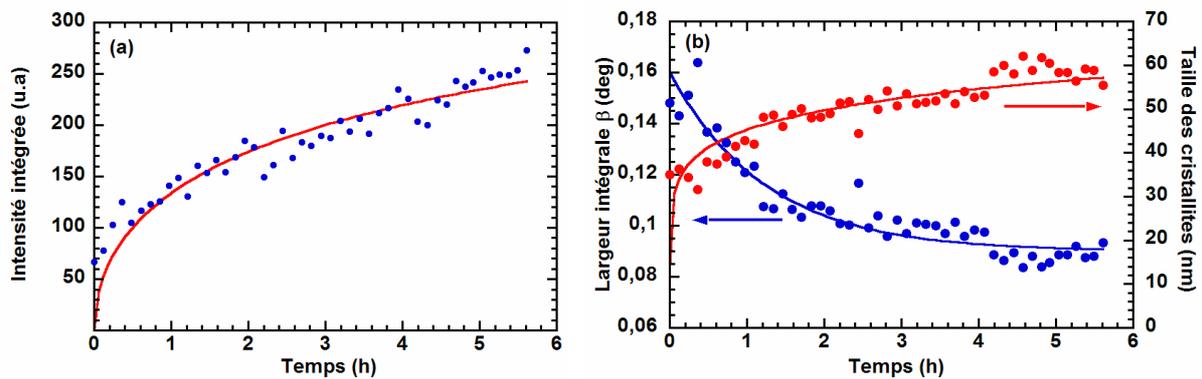


Figure B-3-10 : Extraction de l'intensité intégrée (a) et de la largeur intégrale β (b) de la réflexion (111) de NiO à partir des diagrammes de diffraction α - 2θ . La taille moyenne des cristallites a été déduite de la largeur intégrale (b).

Comme cela a déjà été présenté dans le chapitre précédent (*cf.* chapitre 2, §2.3.5.), la nucléation/croissance des particules en isotherme est souvent décrite par la théorie de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov [Hulbert, 1969 ; Mittemeijer, 1992 ; Isa, 2005]. L'ajustement satisfaisant des données expérimentales présentées sur la Figure B-3-10b indique que la croissance des cristallites de NiO est correctement décrite par ce type de modèle. Les paramètres n et k de ce modèle sont respectivement le coefficient JMAK et le taux de croissance dépendants de la température. Le taux de croissance k est d'environ 0,5 et le coefficient JMAK est égal à 0,13. La taille finale des cristallites D_∞ a également été extraite et est égale à 93 nm.

Après environ six heures d'oxydation à 700°C, le four a été ramené à température ambiante et un diagramme de diffraction α - 2θ a été enregistré (Figure B-3-11). La comparaison des diagrammes de diffraction, avant et après oxydation, permet d'appréhender la modification de l'empilement initial :

- Tout d'abord, le diagramme de diffraction de l'empilement obtenu à température ambiante après oxydation met en évidence la formation de l'oxyde de nickel

accompagnée d'une consommation de la couche de nickel avec une diminution de l'intensité des raies $(111)_{Ni}$ et $(200)_{Ni}$.

- De plus, le traitement thermique *in situ* a induit des modifications microstructurales dans l'empilement qui se manifestent par l'apparition de nouvelles phases (étoiles sur la Figure B-3-11). Ces raies peuvent être attribuées à un oxyde de titane formé à partir des couches TiN/Ti lors de l'oxydation à 700°C sous O₂ pur. Une autre hypothèse, telle que la diffusion de titane vers la partie supérieure des vias peut également être envisagée.

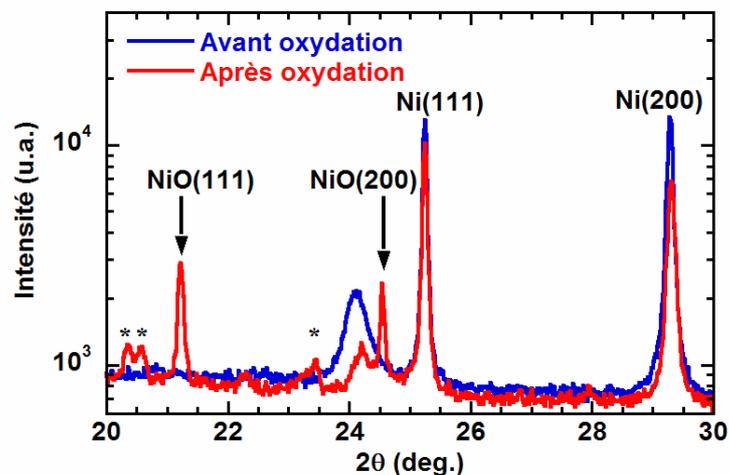


Figure B-3-11 : Comparaison des diagrammes de diffraction de rayons X avant et après oxydation.

Afin de valider ces différentes hypothèses, des analyses de microscopie électronique en transmission ont été réalisées sur les empilements après l'oxydation effectuée sur la ligne BM2. La section transverse a été obtenue suite à une découpe par FIB sur un réseau de vias de 150 nm de diamètre (Figure B-3-12a). En comparant cette coupe transverse à celle des échantillons avant oxydation (*cf.* Figure B-3-4), il apparaît clairement que les conditions d'oxydation (temps et température) ont été excessives. En effet, l'oxyde de nickel, obtenu après oxydation de la couche de nickel à 700°C sous oxygène pur pendant 6 heures, ne s'est pas seulement formé dans le via mais a également "débordé" en dehors du via. La formation de l'oxyde de nickel, en dehors des vias, a été confirmée par les analyses AFM qui ont révélé la présence d'excroissances au-dessus de chaque via (Figure B-3-12b). Par ailleurs, les analyses MET ont mis en évidence une rupture de la couche de nickel probablement liée aux conditions d'oxydation excessives qui ont entraîné une consommation et une fragilisation de la couche de Ni.

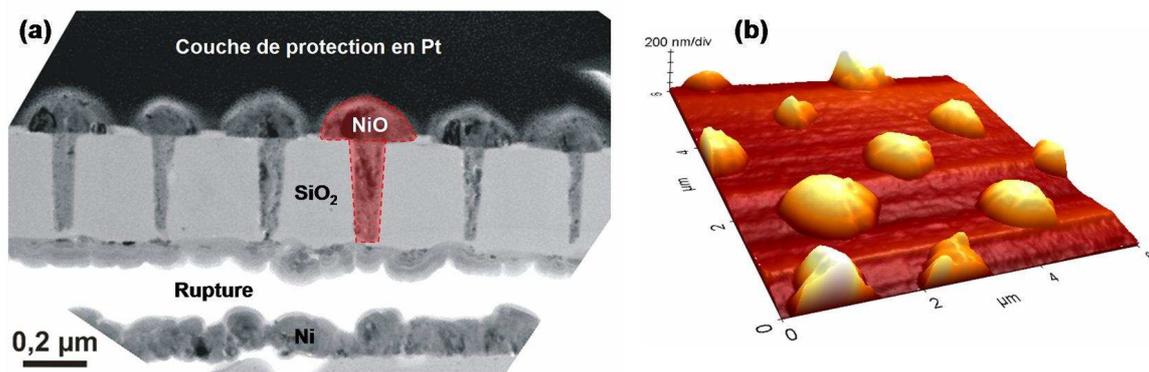


Figure B-3-12 : Structures en vias ($\phi_{\text{via}} = 150 \text{ nm}$) après l'oxydation sur la ligne BM2 : (a) section transverse obtenue par microscopie électronique en transmission ; (b) image AFM du réseau de vias oxydés.

(ii) Cinétique d'oxydation du Ni déposé sur une couche de TiN obtenue par MOCVD

Une seconde série d'expériences de diffraction de rayons X, menées sur la ligne BM2, a été réalisée sur des réseaux de vias ouverts sur un empilement incluant une couche de TiN déposée par MOCVD (diamètres de vias variant entre 140 et 200 nm). Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés comme précédemment à partir de scans θ - 2θ et α - 2θ . La première étape a consisté en une montée en température jusqu'à 600°C sous vide. La Figure B-3-13a présente les diagrammes de diffraction θ - 2θ enregistrés durant la montée, à différentes températures. Tout d'abord, aucune variation significative d'intensité intégrée de la raie (111) du nickel n'a été observée, on note seulement un déplacement angulaire correspondant à une dilatation de la maille cristalline. L'évolution de ces diagrammes en fonction de la température met en évidence l'apparition d'une raie à 21,4° en 2θ entre 400 et 500°C. Cette raie est très intense et se renforce entre 500 et 600°C. Il est important de mentionner que lors d'une montée plus rapide en température jusqu'à 700°C, cette raie reste d'intensité faible puis disparaît progressivement à température fixe (700°C). Cette observation a été faite lors d'expériences de diffraction de rayons X *in situ* menées sur un réseau de vias identique à celui étudié dans cette partie. De plus, la comparaison des diagrammes de diffraction α - 2θ enregistrés à 25 et 600°C met en évidence un déplacement des raies (111) et (200) du nickel avec la température liée à la dilatation thermique. Comme sur les scans θ - 2θ , une phase supplémentaire apparaît à 21,4° en 2θ . Pour finir, il est important de noter que les raies (111) et (200) de l'oxyde de nickel sont déjà présentes à 600°C malgré la montée en température sous vide. Ceci indique clairement qu'un vide primaire n'est pas suffisant pour éviter l'oxydation du nickel à ces températures.

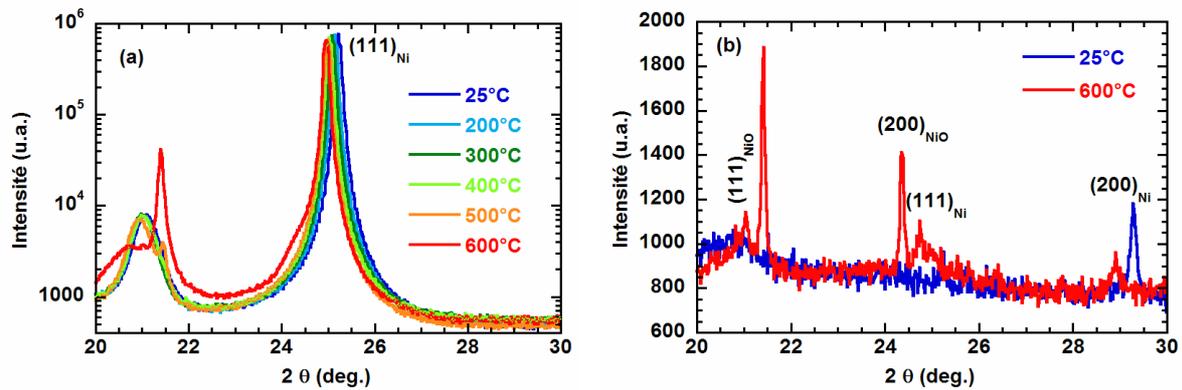


Figure B-3-13 : (a) Evolution des diagrammes de diffraction θ - 2θ durant la montée en température sous vide. (b) Comparaison des diagrammes de diffraction α - 2θ à 25 et 600°C avant oxydation.

Après la montée en température sous vide, l'échantillon a été oxydé à 600°C durant 12 heures sous oxygène pur. Des diagrammes de diffraction θ - 2θ ont été collectés en fonction du temps afin de suivre la cinétique d'oxydation du nickel (Figure B-3-14). Le domaine angulaire étudié a été limité à 20 - 26° en 2θ , domaine contenant les réflexions (111)_{NiO} et (111)_{Ni}. Comme précédemment, l'augmentation de l'intensité de la raie (111)_{NiO} du NiO est caractéristique de la croissance de l'oxyde et la diminution de l'intensité de la raie (111)_{Ni} traduit la consommation du nickel.

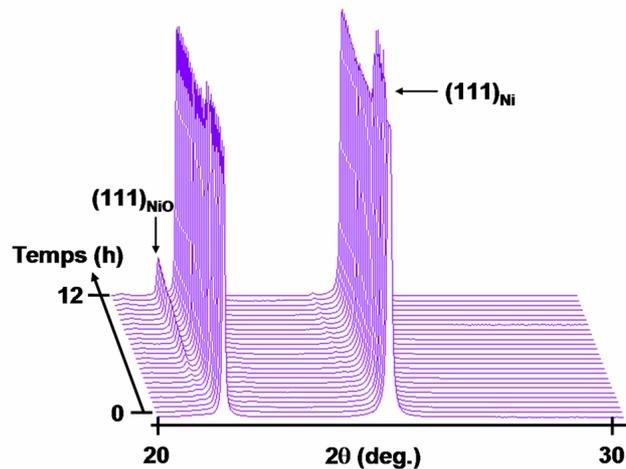


Figure B-3-14 : Représentation en trois dimensions de l'évolution temporelle des diagrammes de diffraction θ - 2θ à 600°C sous oxygène pur.

En complément de la représentation en trois dimensions, la Figure B-3-15 présente l'évolution de quelques diagrammes de diffraction θ - 2θ . Comme précédemment, on observe la formation de l'oxyde de nickel par l'apparition des réflexions de Bragg (111) et (200). De plus, la

phase supplémentaire, à $21,4^\circ$ en 2θ , révélée durant la montée en température sous vide continue de croître en fonction du temps d'oxydation. D'autres phases apparaissent également, à $20,3$ et $22,1^\circ$ en 2θ , lors de l'introduction de l'oxygène dans le four et évoluent durant l'étape d'oxydation. L'évolution de ces raies est associée à la diminution progressive de la raie très large à $20,5 - 20,8^\circ$. Ces variations concomitantes d'intensité, qui semblent être conditionnées par la mise sous oxygène, peuvent être attribuées à la formation d'un oxyde de titane TiO_2 par exemple.

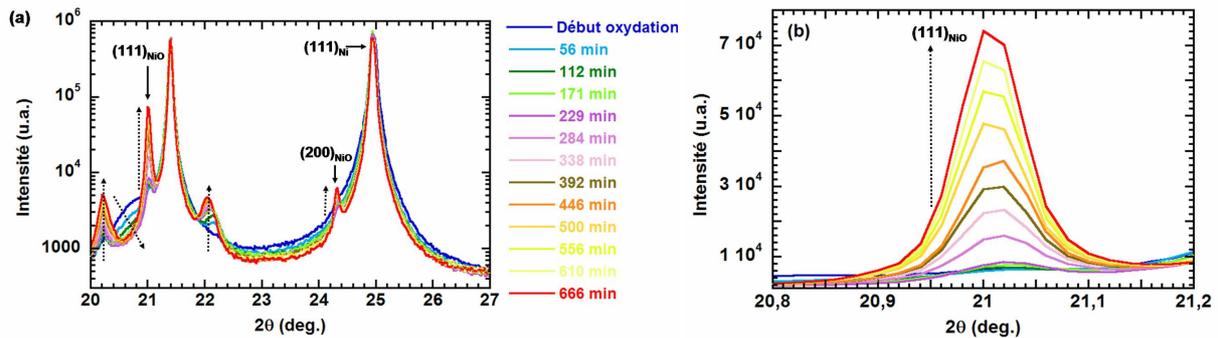


Figure B-3-15 : (a) Evolution, en fonction du temps, des diagrammes de diffraction θ - 2θ enregistrés lors de l'oxydation à 600°C sous oxygène pur. (b) Variation d'intensité de la raie (111) du NiO en fonction du temps d'oxydation.

Les diagrammes de diffraction α - 2θ ont également été enregistrés afin d'obtenir une information précise sur le début de l'oxydation du nickel (Figure B-3-16a). Les variations d'intensité observées permettent de mettre en évidence la croissance de l'oxyde de nickel (Figure B-3-16b) accompagnée d'une consommation de la couche de nickel. La phase supplémentaire à $21,4^\circ$ est également présente mais l'intensité de cette raie diminue avec le temps d'oxydation.

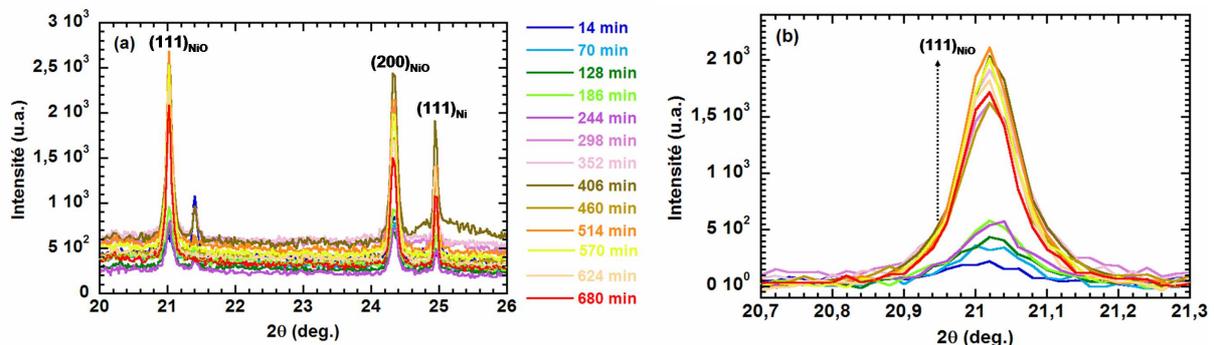


Figure B-3-16 : (a) Evolution, en fonction du temps, des diagrammes de diffraction α - 2θ lors de l'oxydation à 600°C sous oxygène pur. (b) Variation d'intensité de la raie (111) du NiO en fonction du temps d'oxydation.

En utilisant une procédure d'ajustement des profils, les intensités maximales des raies (111) et (200) de l'oxyde de nickel ont été extraites des diagrammes de diffraction α - 2θ (Figure B-3-17a) et θ - 2θ (Figure B-3-17b). La Figure B-3-17a présente l'évolution de l'intensité maximale divisée par le bruit de fond moyen : les intensités des raies $(111)_{\text{NiO}}$ et $(200)_{\text{NiO}}$ suivent la même évolution, *i.e.* une augmentation avec le temps d'oxydation. En revanche, les intensités maximales des raies $(111)_{\text{NiO}}$ et $(200)_{\text{NiO}}$, extraites des scans θ - 2θ , n'évoluent pas de la même façon avec le temps. En effet, l'intensité de la raie $(111)_{\text{NiO}}$ du NiO augmente après 4 heures d'oxydation contrairement à l'intensité de la réflexion $(200)_{\text{NiO}}$ qui varie peu. L'augmentation de l'intensité la raie $(111)_{\text{NiO}}$ après 4 heures sous oxygène peut être expliquée par le fait que les scans θ - 2θ ne permettent pas d'obtenir des informations précises sur le début de l'oxydation. De plus, les différences d'évolution des raies $(111)_{\text{NiO}}$ et $(200)_{\text{NiO}}$ semblent indiquer que la croissance de l'oxyde dans la direction $[111]_{\text{NiO}}$ est plus rapide que dans la direction $[200]_{\text{NiO}}$. Les analyses de diffraction menées sur cet échantillon avant oxydation (*cf.* §3.1.2.) ont mis en évidence la forte texture de la couche de Ni dans la direction $[111]$. Ainsi, la croissance de NiO dans la direction $[111]$ est en accord avec les travaux publiés par Czerwinski et Szpunar montrant que la texture $[111]$ de l'oxyde de nickel est d'autant plus forte que celle de la couche de nickel est grande [Czerwinski, 1999]. Cela est également en très bon accord avec les analyses de texture effectuées sur les couches de nickel déposées sur l'ensemble du wafer de silicium (*cf.* chapitre 2). Par ailleurs, cette texture forte de la couche de NiO explique que, sous incidence faible et fixe (*i.e.* scans α - 2θ), les intensités des raies $(200)_{\text{NiO}}$ et $(111)_{\text{NiO}}$ soient assez comparables, l'intensité de la réflexion $(111)_{\text{NiO}}$ provenant de cristallites fortement désorientés par rapport à l'axe de texture.

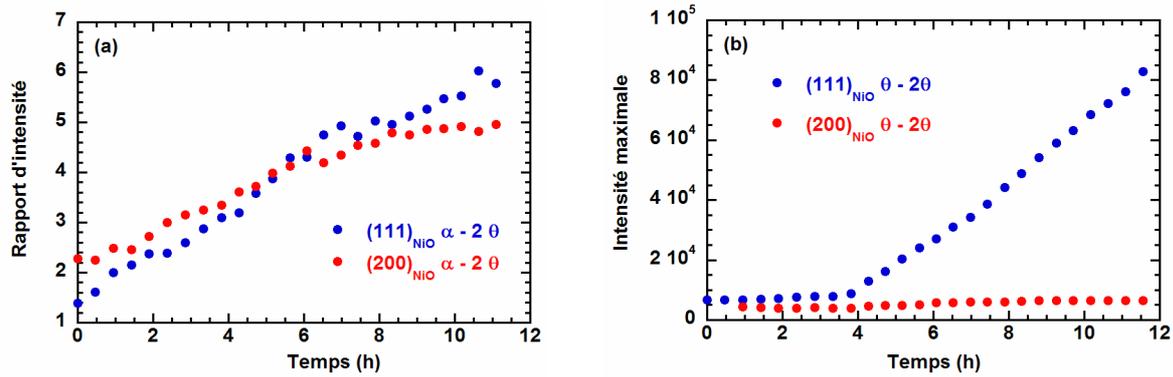


Figure B-3-17 : (a) Evolution temporelle de l'intensité maximale des raies (111) et (200) du NiO divisée par le bruit de fond moyen. (b) Variation temporelle de l'intensité maximale des raies (111) et (200) du NiO extraite des scans θ - 2θ .

A partir des ajustements de profils des diagrammes α - 2θ , la largeur intégrale β de la réflexion $(111)_{NiO}$ a également été extraite et reliée la taille moyenne des cristallites D (Figure B-3-18). Ainsi, la taille des cristallites augmente avec le temps d'oxydation et atteint finalement 40 nm environ après 12 heures d'oxydation.

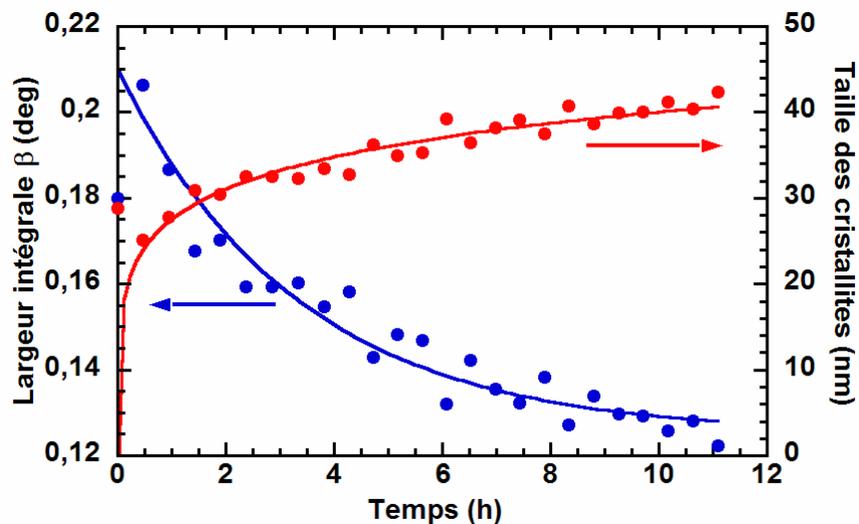


Figure B-3-18 : Evolution temporelle de la largeur intégrale β de la raie (111) de l'oxyde de nickel durant l'oxydation à 600°C sous oxygène pur. La taille moyenne des cristallites D a été déduite des largeurs intégrales et ajustée par un modèle de type JMAK.

Comme pour les expériences de diffraction de rayons X *in situ* menées sur les réseaux de vias dont le film de Ni a été déposé sur une couche de TiN (IMP), l'évolution dans le temps de la taille des cristallites D de NiO a été ajustée par un modèle de type JMAK. L'ajustement satisfaisant des données expérimentales présentées sur la Figure B-3-18 indique que la croissance des cristallites de NiO est correctement décrite par le modèle JMAK. Les paramètres n et k de ce

modèle sont respectivement égaux à 0,22 et 0,35. La taille finale des cristallites D_{∞} est d'environ 70 nm.

Après environ douze heures d'oxydation à 600°C, le four a été redescendu progressivement à température ambiante. Des diagrammes de diffraction θ - 2θ (Figure B-3-19a) et α - 2θ (Figure B-3-19b) ont été enregistrés au retour à 25°C. La comparaison des diagrammes de diffraction, avant et après oxydation, permet de juger des modifications microstructurales de l'empilement induites par le traitement thermique. Les Figure B-3-19a et b permettent d'extraire plusieurs informations microstructurales :

- Tout d'abord, les diagrammes de diffraction de l'empilement après oxydation mettent en évidence la présence de l'oxyde de nickel (raies $(111)_{\text{NiO}}$ et $(200)_{\text{NiO}}$). Sur le diagramme de diffraction θ - 2θ (Figure B-3-19a), la formation de l'oxyde de nickel est accompagnée d'une consommation de la couche de nickel caractérisée par une diminution de l'intensité de la raie $(111)_{\text{Ni}}$.
- La Figure B-3-19a met en évidence la disparition des franges de Laue sur la raie (111) du nickel après oxydation. Cette disparition peut s'expliquer par une épaisseur non uniforme de la couche de Ni et/ou des interfaces rugueuses entre les couches de Ni et de NiO après l'oxydation. Ceci serait en accord avec les observations MET faites sur des dépôts pleine plaque (*cf.* chapitre 2).
- Sur les diagrammes de diffraction θ - 2θ , des phases supplémentaires, identifiées par une ou deux étoiles sur la Figure B-3-19a sont mises en évidence. Les nouvelles raies * peuvent être attribuées à un oxyde de titane qui peut se former à partir des couches TiN/Ti lors de l'oxydation à 600°C sous O_2 pur. Une autre hypothèse, telle que la diffusion de Ti vers la partie supérieure des vias peut également être envisagée. L'autre phase ** est quant à elle attribuée à une réaction entre les couches formant le substrat. Il est à noter que les phases supplémentaires n'apparaissent pas sous incidence faible et fixe (scans α - 2θ), ceci renforçant l'hypothèse de la formation de couches en profondeur.

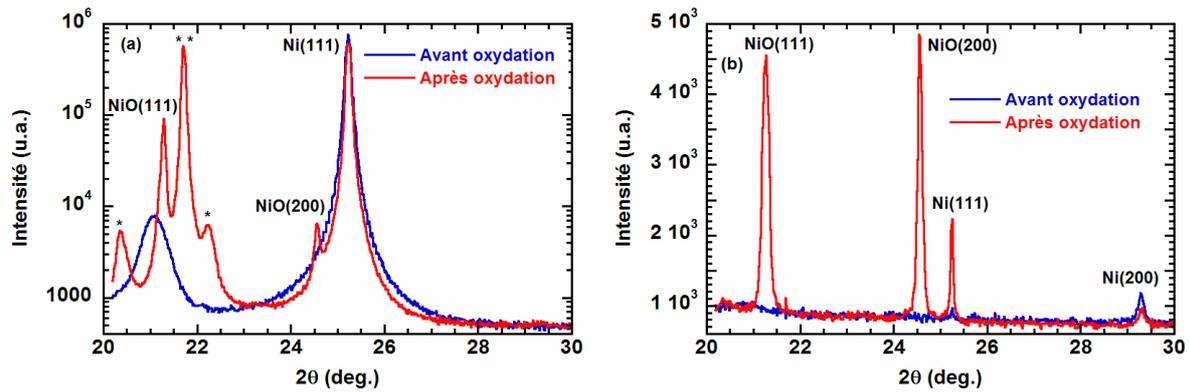


Figure B-3-19 : Comparaison des diagrammes de diffraction de rayons X θ - 2θ (a) et α - 2θ (b), avant et après oxydation.

Les expériences de diffraction de rayons X, menées sur la ligne BM2, ont été réalisées sur des empilements incluant soit une couche de TiN (MOCVD) soit une couche de TiN (IMP). Dans les deux cas, l'évolution dans le temps de la taille des cristallites D de NiO a été ajustée par un modèle de type JMAK et les paramètres n , k et D_∞ ont pu être extraits. Le Tableau B-3-1 rassemble les paramètres de ce modèle pour chaque type d'empilement. Le taux de croissance k ainsi que la taille finale des cristallites sont supérieurs dans le cas du NiO obtenu à partir de l'oxydation de Ni déposé sur une couche de TiN (IMP). Cependant, il est difficile d'affirmer que la cinétique d'oxydation et la croissance des cristallites de NiO sont plus rapides dans ce cas car les expériences de diffraction, et par conséquent l'oxydation, n'ont pas été effectuées à la même température. En effet, les diagrammes de diffraction ont été collectés durant 6 heures à 700°C dans le cas du nickel déposé sur TiN (IMP) et durant 12 heures à 600°C pour le Ni déposé sur TiN (MOCVD). Il a été mis en évidence dans le chapitre 2 (*cf.* §2.3.5.), que la cinétique d'oxydation et la croissance des cristallites de NiO sont significativement accélérées avec la température. Par conséquent, pour comparer les cinétiques d'oxydation en fonction du type de l'empilement, il faudrait se placer exactement dans les mêmes conditions d'oxydation.

Substrat	T (°C)	D_∞ (nm)	k	n
Ni/TiN (IMP)	700	93	0,5	0,13
Ni/TiN (MOCVD)	600	70	0,35	0,22

Tableau B-3-1 : Paramètres du modèle Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov décrivant la nucléation/croissance des cristallites de NiO obtenues par oxydation d'une couche de Ni déposée soit sur une couche de TiN(IMP), soit de TiN (MOCVD).

3.3.3. Oxydation de réseaux de vias de même diamètre

Les analyses présentées dans le paragraphe précédent ont été complétées par des expériences de diffraction de rayons X sur la ligne ID11 à l'ESRF. Les expériences ont été effectuées à température ambiante sur des échantillons déjà oxydés et en utilisant un détecteur CCD bidimensionnel. L'utilisation d'un microfaisceau disponible sur cette ligne a permis d'obtenir des informations sur des vias de diamètre unique après oxydation.

(i) Influence de la nature de la couche de TiN

Afin de déterminer l'impact de la voie de dépôt de la couche de TiN sur la microstructure des couches de Ni et de NiO, des analyses de diffraction de rayons X ont été menées sur des réseaux denses de vias de 300 nm de diamètre. Ces analyses ont été effectuées sur les échantillons oxydés durant les expériences de diffraction *in situ* menées précédemment sur BM2. En comparant les diagrammes de diffraction bidimensionnels des empilements incluant soit une couche de TiN (IMP) (Figure B-3-20a), soit une couche de TiN (MOCVD) (Figure B-3-20b), il a été possible d'extraire plusieurs informations microstructurales :

- Concernant la texture de la couche de nickel, il a été montré dans la section 3.2.2. que le film de nickel déposé sur une couche de TiN (MOCVD) est plus texturé que lorsqu'il est déposé sur une couche de TiN (IMP). Cette différence de texture apparaît toujours après oxydation.
- La présence des raies $(111)_{\text{NiO}}$ et $(200)_{\text{NiO}}$ de l'oxyde de nickel confirme une nouvelle fois la croissance de cet oxyde pour les deux types d'empilement.
- Dans la partie 3.3.1., la comparaison des diagrammes de diffraction de rayons X avant et après oxydation a mis en évidence la formation d'une phase supplémentaire lors des expériences *in situ* menées sur BM2. Sur le diagramme de diffraction bidimensionnel du Ni déposé sur une couche de TiN (IMP), cette phase est à nouveau identifiée et a été attribuée à la formation de TiO_2 . En effet, sur la Figure B-3-20a, les raies (110) et (101) du TiO_2 sont présentes. En revanche, la présence de TiO_2 n'a pas été révélée pour les empilements à base de nickel déposé sur une couche de TiN (MOCVD) (Figure B-3-20b). La quantité de TiO_2 formée durant les expériences *in situ* menées sur BM2 est peut être très faible dans ce cas et non détectée.

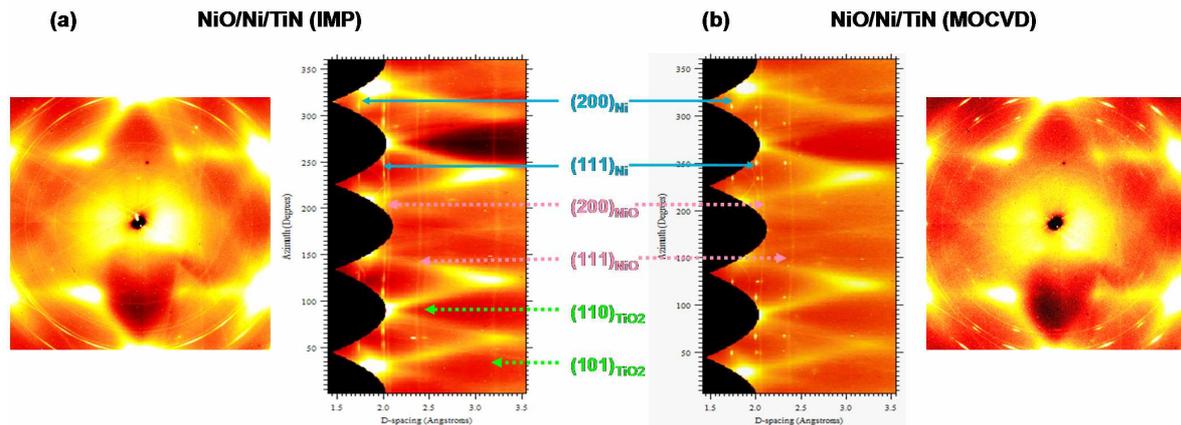


Figure B-3-20 : Diagrammes de diffraction bidimensionnels obtenus sur la ligne ID11 à l'ESRF. Ces expériences ont été menées sur des réseaux denses de vias de 300 nm de diamètre dont la couche de TiN a été déposée soit par IMP (a) soit par MOCVD (b).

(ii) Influence du diamètre des vias

Une seconde série d'expériences utilisant un microfaisceau de rayons X a été menée sur des réseaux denses de vias dont le film de nickel a été déposé sur une couche de TiN (IMP) et oxydé à 600°C durant 3 heures sous O₂ pur. Les diagrammes de diffraction bidimensionnels obtenus sur des réseaux de vias de 300 (Figure B-3-21a) et de 220 nm de diamètre (Figure B-3-21b) ont été comparés :

- La microstructure de la couche de nickel est identique pour les deux tailles de vias. En effet, lors de la fabrication des empilements, le couche de nickel est déposée sur une couche de TiN, puis les couches de SiC et SiO₂ sont déposées et gravées afin d'obtenir des structures en vias de différents diamètres. Ainsi de manière évidente, le diamètre du via n'a pas d'influence sur la microstructure du nickel.
- Une différence importante apparaît au niveau de la formation de la couche de NiO. En effet, sur le diagramme de diffraction bidimensionnel des réseaux de vias de 300 nm de diamètre (Figure B-3-21a), la raie (111)_{NiO} de l'oxyde apparaît clairement contrairement au diagramme obtenu sur des vias de 220 nm de diamètre. Cette observation met en évidence que la réduction du diamètre des vias entraîne la formation d'une quantité plus faible d'oxyde qui, par voie de conséquence, est plus difficilement détectable par diffraction de rayons X.

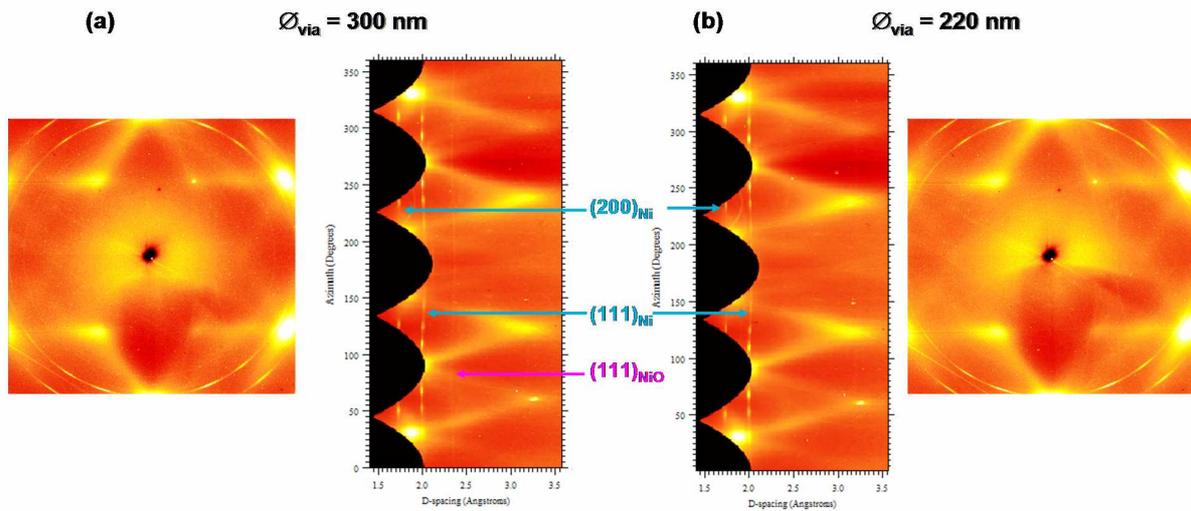


Figure B-3-21 : Diagrammes de diffraction bidimensionnels obtenus sur la ligne de micro-diffraction ID11 à l'ESRF. Ces expériences ont été menées sur des réseaux denses de vias de 300 nm (a) ou de 220 nm (b) de diamètre et oxydés à 600°C durant 3 heures sous O₂ pur.

En résumé, ces expériences de diffraction sur source synchrotron ont apporté des informations sur les cinétiques d'oxydation dans des conditions qui sont toutefois assez éloignées de celles nécessaires à la formation de structures fonctionnelles (oxydation excessive, fragilisation et/ou rupture de la couche de nickel, formation de phases parasites due à une réactivité accrue...). Ainsi, dans la continuité de l'approche développée sur les couches de nickel déposée en pleine plaque (*cf.* chapitre 2), des traitements thermiques rapides ont été utilisés pour fabriquer des éléments de mémorisation viables.

3.3.4. Oxydation localisée au fond des vias par recuit rapide

Des recuits thermiques rapides ont été utilisés afin d'oxyder le nickel intégré dans des structures de faibles dimensions. Différents temps d'oxydation ont été évalués : 30 secondes, 3 et 30 minutes à 500°C sous air. Des analyses de microscopie électronique en transmission associées à des observations par microscopie à force atomique ont été effectuées sur les échantillons ainsi obtenus. Ces expériences ont notamment permis d'observer la formation de l'oxyde de nickel, de déterminer son épaisseur moyenne et ce pour les deux types d'échantillons, *i.e.* Ni sur TiN (IMP) et Ni sur TiN (MOCVD).

(i) Oxydation du nickel déposé sur une couche de TiN (IMP)

La Figure B-3-22 présente une section transverse obtenue par MET, suite à une découpe par FIB, d'un réseau de vias oxydés à 500°C durant 3 minutes sous air. Le film de nickel a été déposé sur une couche de TiN (IMP). Tout d'abord, ces observations permettent de vérifier la présence de l'oxyde au fond des vias. L'épaisseur moyenne du NiO est d'environ 45 nm et on constate que les interfaces Ni/NiO sont rugueuses.

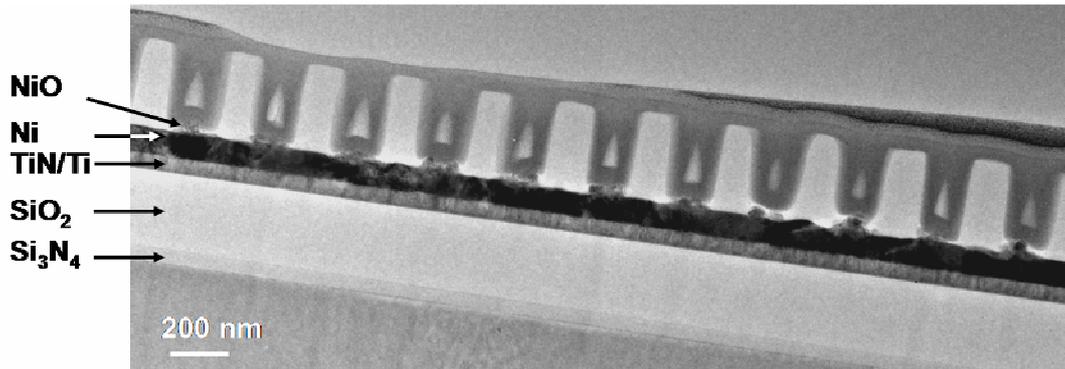


Figure B-3-22 : Coupe transverse en MET d'un réseau de vias dont le film de Ni a été déposé sur une couche de TiN (IMP) et oxydé durant 3 minutes à 500°C sous air.

Afin de déterminer précisément l'épaisseur de l'oxyde de nickel, des analyses localisées de spectroscopie dispersive en énergie de rayons X (EDS) ont été réalisées au fond d'un seul via. Les profils de concentration des éléments révèlent clairement que la croissance de l'oxyde de nickel résulte de la consommation du Ni, l'oxygène diffusant dans la couche de Ni (Figure B-3-23a et b). En effet, l'épaisseur de la couche de NiO est estimée à environ 45 nm, valeur en accord avec les observations MET. La couche de Ni a été partiellement consommée puisque son épaisseur est réduite à 65 nm environ (épaisseur initiale de 100 nm). Cependant, comme l'illustre la Figure B-3-23b, l'interface entre Ni et NiO est difficile à localiser précisément. Cette observation peut être rapprochée de celle effectuée sur les profils obtenus par TOF-SIMS dans le chapitre 2 (*cf.* §2.6.2.2.) et qui ont mis en évidence un gradient d'oxygène dans la couche de NiO. Ainsi, l'évolution concomitante de la quantité d'oxygène et de nickel, observée sur la Figure B-3-23b, pourrait être attribuée, non pas à une interface rugueuse, mais à un gradient d'oxygène dans la couche de NiO.

En complément de ces analyses, des expériences de diffraction en sélection d'aire (SAED) ont été menées avec le plus petit diaphragme disponible sur le microscope électronique. Bien que ce diaphragme soit trop large pour sélectionner une seule couche à la fois, la présence de NiO a

été confirmée. En effet, quelques distances inter-réticulaires de NiO, telle que $d_{(111)}[\text{NiO}]$ (Fiche PDF no. 47-1049), diffèrent notablement des distances caractéristiques des couches entourant le NiO pour l'identifier sans ambiguïté. Un raisonnement similaire basé sur les distances inter-réticulaires de Ni (PDF no. 04-0850) a permis de confirmer la subsistance d'une couche de nickel. De plus, des expériences d'imagerie en champ sombre ont été réalisées en utilisant les taches de diffraction correspondant soit à $d_{(111)}[\text{NiO}] = 2,412 \text{ \AA}$ soit à $d_{(200)}[\text{NiO}] = 1,762 \text{ \AA}$ (Figure B-3-23 c-e). Ces expériences ont définitivement confirmé la présence de la couche de NiO.

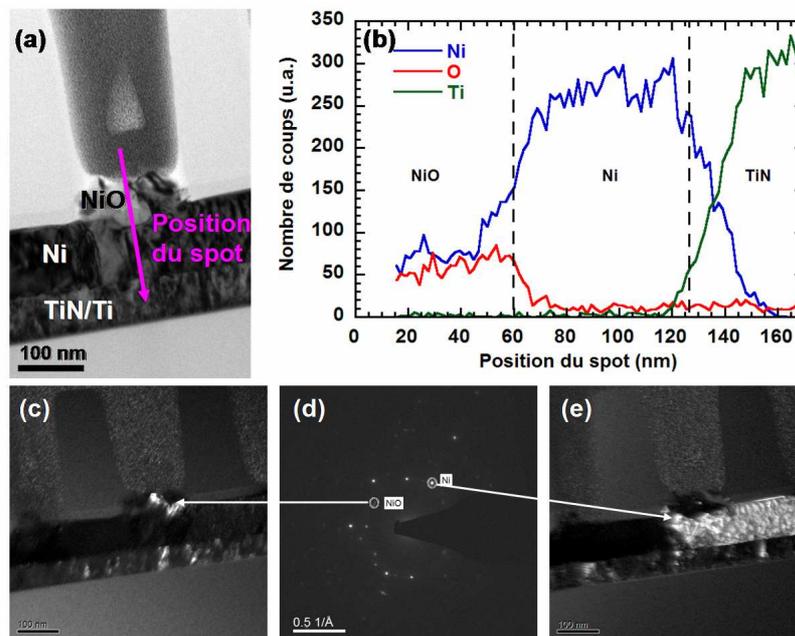


Figure B-3-23 : (a) Coupe transverse MET d'un via oxydé à 500°C durant 3 minutes sous air. (b) Profils de concentration des éléments obtenus grâce à des analyses EDS pour différentes positions du spot. Images en champ sombre de l'oxyde de nickel (c) et d'un grain de nickel (e) obtenus à partir d'un cliché de diffraction électronique en aire sélectionnée (d).

Des observations MET ont également été effectuées sur des réseaux de vias dont la couche de Ni a été oxydée durant 30 minutes sous air à 500°C. Comme l'illustre la Figure B-3-24, l'épaisseur moyenne de la couche de NiO est plus importante et d'environ 80 nm. A nouveau, on constate une oxydation non uniforme et une interface Ni/NiO mal définie.

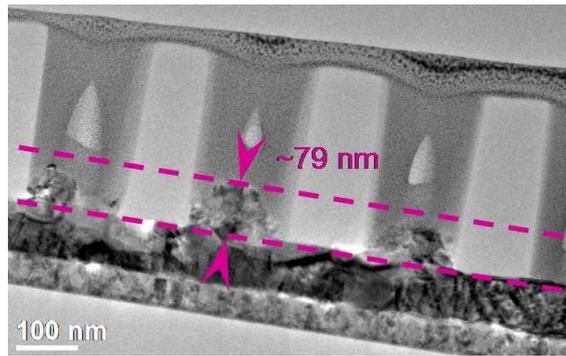


Figure B-3-24 : Coupe transverse MET d'un réseau de vias dont le film de Ni a été déposé sur une couche de TiN (IMP) et oxydé durant 30 minutes à 500°C sous air.

Comme dans le cas de l'échantillon oxydé 3 minutes, des analyses EDS ont été réalisées au fond d'un seul via. Les profils de concentration des éléments révèlent clairement que la croissance de l'oxyde de nickel résulte de la consommation du Ni, l'oxygène diffusant dans la couche de Ni (Figure B-3-25a et b). En effet, l'épaisseur de la couche de NiO est estimée à environ 75 nm, valeur en accord avec les observations MET. La couche de Ni a été partiellement consommée puisque son épaisseur est réduite à 60 nm environ. Comme pour les vias oxydés à 500°C durant 3 minutes, il est important de noter la difficulté à déterminer précisément, sur les profils de concentration, l'interface entre Ni et NiO. L'hypothèse d'un gradient d'oxygène dans la couche de NiO est valable dans ce cas également.

En complément, des expériences de diffraction en sélection d'aire ont confirmé la présence de NiO et de Ni. De plus, des expériences d'imagerie en champ sombre ont été réalisées en utilisant les taches de diffraction correspondant soit à $d_{(111)}[\text{NiO}] = 2,412 \text{ \AA}$ soit à $d_{(200)}[\text{NiO}] = 1,762 \text{ \AA}$ (Figure B-3-25 c-e). Ces expériences ont définitivement confirmé la présence de couche de NiO.

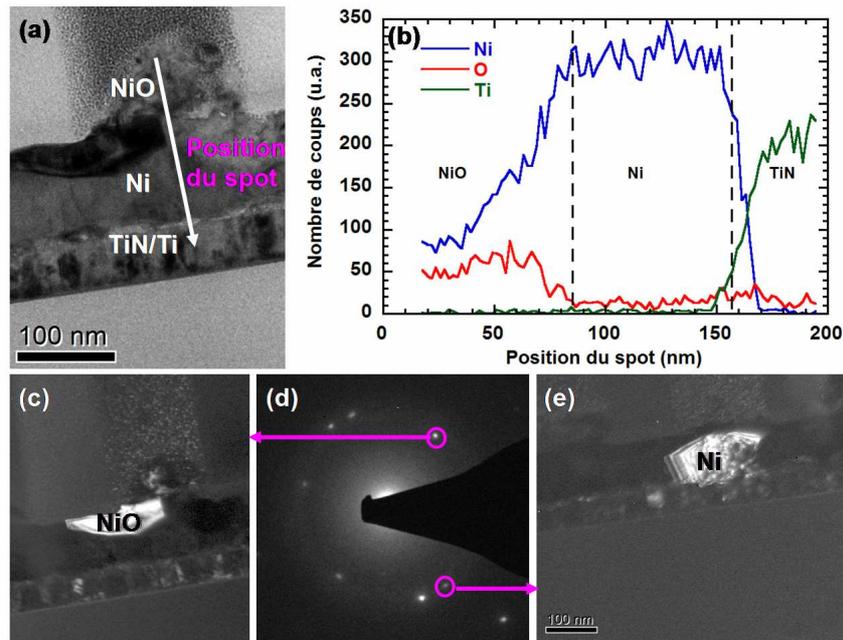


Figure B-3-25 : (a) Coupe transverse MET d'un via oxydé à 500°C durant 30 minutes sous air. (b) Profils de concentration des éléments obtenus grâce à des analyses EDS pour différentes positions du spot. Images en champs sombre de l'oxyde de nickel (c) et d'un grain de nickel (e) obtenus à partir d'un cliché de diffraction électronique en aire sélectionnée (d).

(ii) Oxydation du nickel déposé sur une couche de TiN (MOCVD)

Les Figure B-3-26a et b présentent une section transverse obtenue par MET d'un réseau de vias oxydés à 500°C durant 3 minutes sous air. Le film de nickel a été déposé sur une couche de TiN (MOCVD). Tout d'abord, la Figure B-3-26a met en évidence que l'oxydation du nickel n'est pas homogène, puisqu'en moyenne un via sur deux est oxydé. A un grossissement supérieur, des informations plus précises sur l'oxyde de nickel sont obtenues : l'épaisseur moyenne de cette couche non uniforme est estimée à environ 20 nm (Figure B-3-26b) et l'interface NiO/Ni est mal définie. Ces observations sont en accord avec les résultats de diffraction de rayons X *in situ* obtenus dans la section 3.2.1. En effet, sur les diagrammes de diffraction obtenus après oxydation, les franges de Laue sur la raie $(111)_{Ni}$ du nickel ont disparu signifiant une non-uniformité de l'épaisseur de la couche de Ni et/ou des interfaces Ni/NiO rugueuses. De plus, l'épaisseur de la couche de NiO est plus faible dans ce cas comparativement à celle obtenue dans les mêmes conditions d'oxydation pour une couche de Ni déposée sur du TiN (IMP). La forte texture de la couche de Ni déposée sur un film de TiN (MOCVD) entraîne donc une cinétique d'oxydation du Ni plus lente. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus par Czerwinski *et al.* et Peraldi *et al.* qui ont démontré le rôle crucial de l'orientation cristallographique du nickel sur sa cinétique d'oxydation [Czerwinski, 1998 ; Czerwinski, 1999 ;

Peraldi, 2002 ; Peraldi, 2003]. Bien que cela n'ait pas eu être démontré de manière certaine, il est probable que ce soit l'orientation locale du grain de nickel sous-jacent qui conditionne l'oxydation.

Ces observations microstructurales expliquent finalement le comportement électrique des réseaux de vias dont le film de Ni est déposé sur une couche de TiN (MOCVD). Dans la section 3.2.3., les caractéristiques courant-tension mesurées sur ces échantillons n'ont révélé aucune commutation de résistance, les échantillons restant dans l'état de faible résistance (cf. Figure B-3-7b). Certains vias n'étant pas oxydés, les électrodes supérieures et inférieures sont alors en contact provoquant des court-circuits, ceci expliquant l'absence de commutations de résistance.

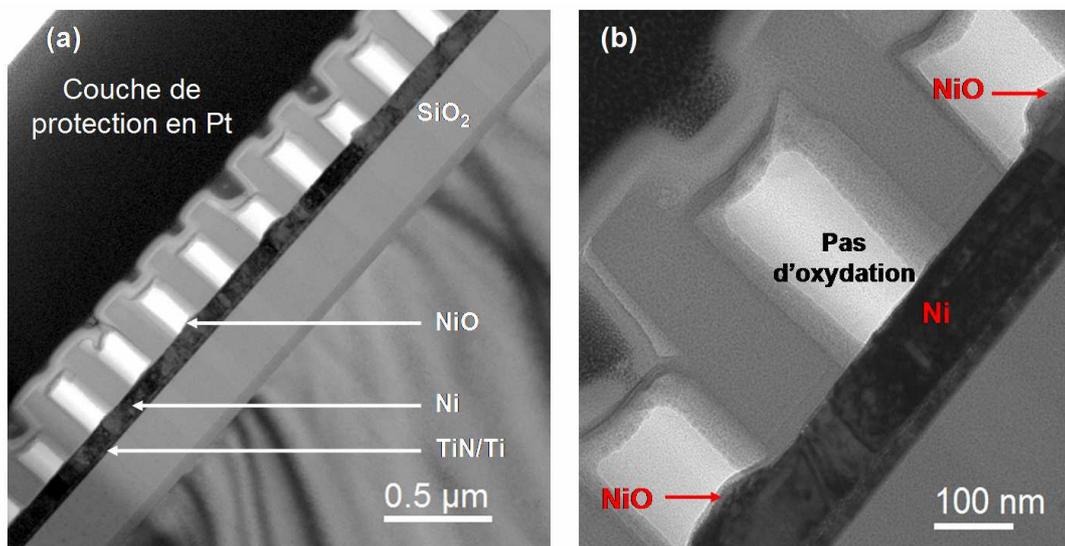


Figure B-3-26 : (a) Coupe transverse MET d'un réseau de vias dont le film de Ni a été déposé sur une couche de TiN (MOCVD) et oxydé durant 3 minutes à 500°C sous air. (b) L'utilisation d'un grandissement supérieur permet d'observer l'absence d'oxyde au fond de certains vias.

3.3.5. Synthèse sur les propriétés microstructurales de l'oxyde NiO

Les différentes analyses microstructurales (diffraction et microdiffraction de rayons X, MET, AFM...) ont permis de démontrer une oxydation localisée du nickel au fond de vias de faibles dimensions (

Figure B-3-27). De manière très synthétique, plusieurs points importants ont été mis en exergue :

- Les traitements thermiques rapides s'avèrent être un moyen efficace de contrôler l'oxydation du nickel et éviter la formation de phases parasites liée à la réactivité des différentes couches sous-jacentes entre elles.

- La maîtrise des conditions d'oxydation (température, temps, atmosphère oxydante) permet de contrôler l'épaisseur d'oxyde formé. Ainsi, pour un film de nickel déposé sur une couche de TiN (IMP), l'épaisseur de la couche d'oxyde est estimée à 45 et 80 nm pour un recuit thermique rapide sous air à 500°C de 3 et 30 minutes respectivement. A contrario, les conditions d'oxydation utilisées sur la ligne synchrotron BM2 lors des expériences de diffraction de rayons X *in situ* étaient excessives et une croissance de l'oxyde de nickel hors des vias a été observée.
- La voie d'oxydation choisie permet l'obtention de couches de NiO présentant un gradient d'oxygène. Le mécanisme d'oxydation le plus probable s'appuie sur une diffusion d'oxygène au sein de la couche de nickel par des défauts tels que des joints de grains. La microstructure de la couche de nickel a, par voie de conséquence, une importance très grande sur la cinétique d'oxydation.
- La cinétique d'oxydation dépend de la microstructure de la couche de nickel, elle-même impactée par le mode de dépôt de la couche sous-jacente de TiN (IMP ou MOCVD). En effet, l'ajustement de la croissance des cristallites de NiO par une équation de type JMAK a permis de mettre en évidence une cinétique d'oxydation plus rapide dans le cas de film de Ni déposé sur une couche de TiN (IMP).

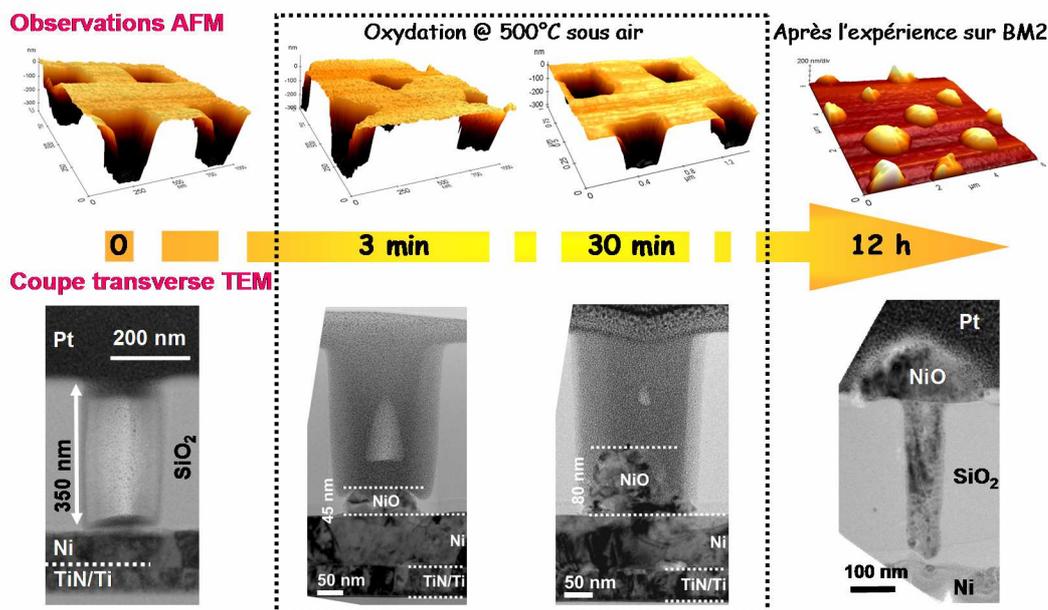


Figure B-3-27 : Analyses MET associées aux observations AFM permettant d'évaluer la croissance localisée de l'oxyde de nickel au fond des vias en fonction du temps d'oxydation.

3.4. Performances électriques

Les résultats présentés dans les sections 3.2. et 3.3. ont mis en évidence des difficultés de formation de NiO au fond de certains vias lorsque le film de nickel est déposé sur une couche de TiN (MOCVD). Cette absence d'oxydation empêche l'observation de commutations de résistance. Ainsi, dans la suite de ce chapitre, les performances électriques ont été évaluées sur des réseaux de vias dont le film de Ni a été déposé sur une couche de TiN (IMP).

Des caractéristiques I(V) ont été mesurées sur des structures en vias dont les conditions d'oxydation ont été mentionnées précédemment. Ces mesures ont permis d'évaluer l'impact des étapes d'intégration sur les propriétés électriques. Une première série d'expériences, basées sur le couplage de mesures AFM et C-AFM, a permis d'estimer les niveaux de courant de ces structures à l'échelle très locale d'un via. Puis, les caractéristiques courant-tension ont apporté des informations sur le mode de commutation ainsi que sur l'endurance de ces structures à l'échelle de plusieurs milliers de vias.

3.4.1. Conduction à l'échelle locale

Des analyses de microscopie à force atomique et de microscopie à conductance locale ont été effectuées sur des réseaux de vias de 300 nm de diamètre après oxydation sous air à 500°C pendant 3 minutes. Ces réseaux étaient constitués de couches de TiN et de Ti déposées par IMP. Ces mesures ont été réalisées sur un microscope VEECO D3100. Comme cela a déjà été précisé dans le chapitre 2, les expériences ont été menées en mode contact en utilisant une pointe conductrice PtIr permettant des mesures simultanées d'AFM et de C-AFM. Les Figure B-3-28a et b présentent, respectivement, la topographie d'une surface de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ et la réponse correspondante en courant mesurée quand la pointe est polarisée à +1 V par rapport à l'électrode inférieure mise à la masse. Une corrélation évidente a été faite entre la topographie des structures et la cartographie en courant. En effet, alors qu'aucune conduction n'est observée à l'extérieur des vias (*i.e.* sur le diélectrique SiO₂), un courant de l'ordre de 1 pA est mesuré dans le fond des vias. Ces caractéristiques mettent en évidence que l'oxyde de nickel formé au fond des vias est initialement dans l'état de faible résistance sans étape d'électroforming. Ceci est en parfaite adéquation avec les observations faites sur les dépôts pleine plaque dans le chapitre 2.

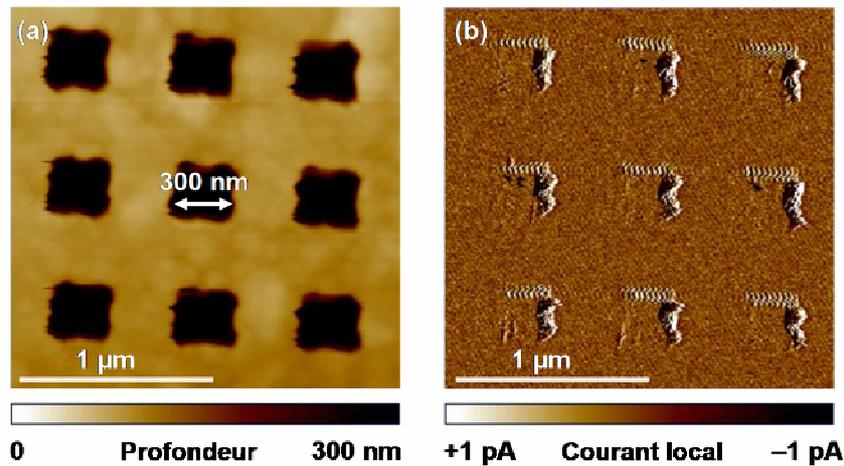


Figure B-3-28 : Topographie du réseau de vias (a) et réponse en courant (b) mesurée avec une pointe conductrice en AFM. Les zones de couleur marron foncé correspondent à des régions conductrices dans le fond des vias.

3.4.2. Commutation bipolaire

En utilisant une station de prise de contacts sous pointes, des caractéristiques électriques ont été mesurées à l'échelle de quelques milliers de vias recouverts par une électrode supérieure de nickel (réseaux oxydés à 500°C pendant 3 minutes sous air). Sur ces échantillons, les caractéristiques courant-tension ont été mesurées grâce à un analyseur AixACCT 2000 utilisant des tensions triangulaires bipolaires permettant d'évaluer le comportement bi-stable des films d'oxyde de nickel. Les tensions de commutation V_{set} et V_{reset} et les niveaux de courant des états de faible et de haute résistances ont été extraits des caractéristiques.

Les structures étudiées étaient formées de réseaux de 1 000 à plus de 10 000 vias en parallèle ($\phi_{\text{via}} = 150 \text{ nm}$) avec une électrode supérieure en nickel de diamètre ϕ_{pad} compris entre 150 et 1 000 μm. Tout d'abord, en accord avec les résultats obtenus à partir des mesures de C-AFM locales, les caractéristiques courant-tension ont révélé que les structures Ni/NiO/Ni sont initialement dans l'état de faible résistance. Lors de la rampe en tension positive à partir de 0 V, la structure commute vers l'état de forte résistance au-dessus de la tension d'effacement ou reset V_{reset} (Figure B-3-29), cette commutation se manifestant par une diminution soudaine du courant. Dans l'état de forte résistance, l'application d'une tension négative supérieure à la tension de programmation ou set V_{set} est nécessaire pour repasser dans l'état de faible résistance. Ces mesures démontrent donc clairement la faisabilité de la commutation de résistance de l'oxyde de nickel intégré dans des vias de faibles dimensions.

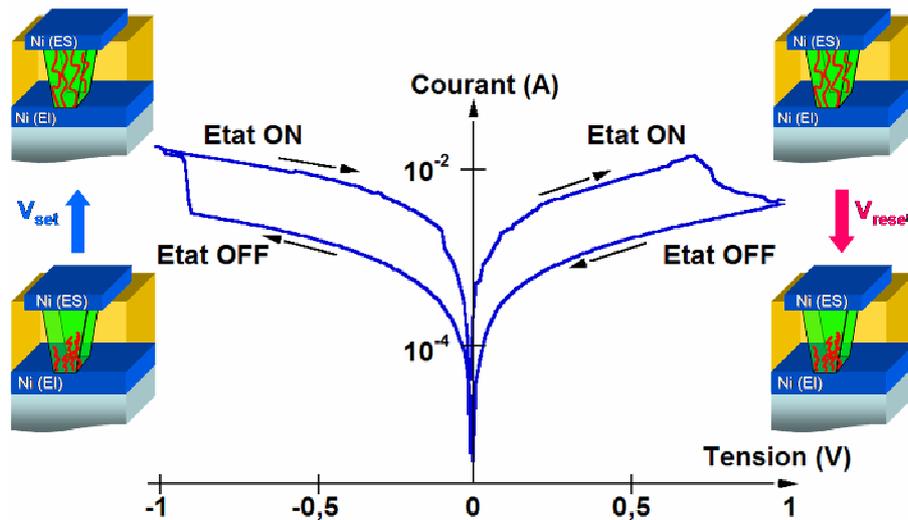


Figure B-3-29 : Mesure courant-tension mettant en évidence la commutation réversible entre des états de faible et de forte résistances pour des réseaux de vias de 150 nm de diamètre et recouverts par une électrode supérieure en nickel de 150 μm de diamètre.

Des caractéristiques courant-tension ont également été mesurées sur des réseaux de vias dont le diamètre variait entre 300 et 150 nm (Figure B-3-30) et recouverts d'une électrode supérieure en nickel de 150 μm de diamètre. Une fois encore, les structures étaient initialement dans l'état de faible résistance sans électroforming. De plus, des commutations réversibles et répétitives ont été observées avec des tensions de commutation inférieures à $|\pm 1 \text{ V}|$. Comme le montre la Figure B-3-30, la fenêtre mémoire entre les états de faible et de forte résistances semble s'élargir lorsque le diamètre des vias diminue. En effet, le rapport entre les courants des états de faible et de forte résistances, extraits à 0,1 V, est égal à 2,4 et 6,7 pour des vias de 300 et 150 nm respectivement. Cet élargissement de la fenêtre mémoire s'explique par une diminution du courant de l'état OFF avec la réduction du diamètre des vias (le courant dans l'état ON reste constant).

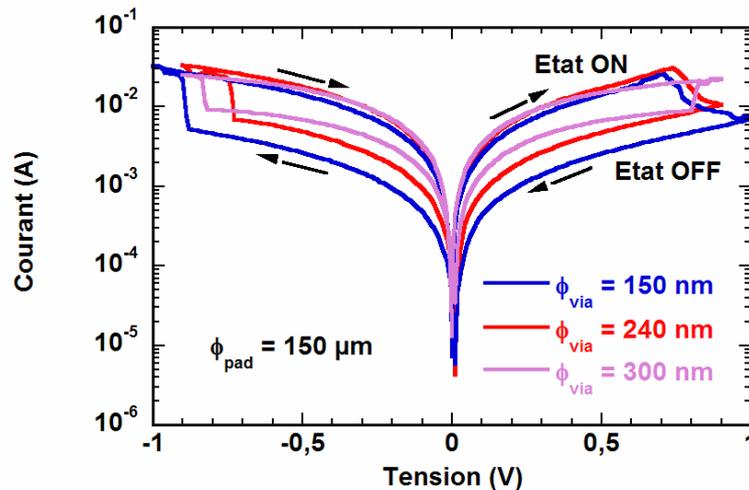


Figure B-3-30 : Commutation de résistance bipolaire mesurée sur des réseaux de vias oxydés à 500°C durant 3 minutes. Les caractéristiques sont mesurées pour une même surface d'électrode supérieure et des diamètres de vias différents.

A partir des caractéristiques courant-tension précédentes, les niveaux de courant des états de faible et de forte résistances ont été extraits. La Figure B-3-31a présente l'évolution des courants, extraits à 0,1 V, en fonction du nombre de cycles, pour des réseaux de vias de 300 nm de diamètre. Afin d'évaluer l'influence de la surface de l'électrode supérieure, ces mesures ont été effectuées sur deux échantillons avec des diamètres d'électrode supérieure de 150 μm (connectant en parallèle environ 4 000 vias) ou 240 μm de diamètre (environ 10 000 vias en parallèle). Les surfaces actives correspondantes sont estimées à environ 280 μm^2 et 724 μm^2 pour une électrode supérieure de 150 et 240 μm respectivement. Comme l'illustre la Figure B-3-31a, les courants dans l'état de faible résistance sont indépendants de la surface de l'électrode supérieure en nickel. Cette caractéristique indique que le courant dans l'état de faible résistance circule par l'intermédiaire de chemins de conduction formés sous la surface de l'électrode supérieure. En revanche, le courant dans l'état de forte résistance est fortement dépendant de la surface de l'électrode supérieure et augmente proportionnellement avec la surface de l'électrode supérieure. En effet, le rapport des surfaces actives d'environ 2,56 est proche du rapport des niveaux de courant de l'état de forte résistance. Ces résultats indiquent donc que la conduction dans l'état OFF est fortement dominée par la surface de l'électrode supérieure alors que celle dans l'état ON est localisée sur des régions beaucoup plus petites que la surface totale de l'électrode supérieure. Ainsi, ces caractéristiques électriques sont en très bon accord avec le comportement déjà observé sur des couches de NiO pleine plaque (*cf.* chapitre 2, §2.5.2.4.).

Les tensions de commutation V_{set} et V_{reset} ont également été extraites des caractéristiques $I(V)$ mesurées sur des réseaux de vias de 300 nm de diamètre et recouverts d'une électrode supérieure en nickel de 150 μm de diamètre. Comme l'illustre la Figure B-3-31b, les tensions de commutation sont stables au cours des cycles. La valeur moyenne de la tension V_{reset} est d'environ 0,80 V et d'environ -0,87 V pour V_{set} .

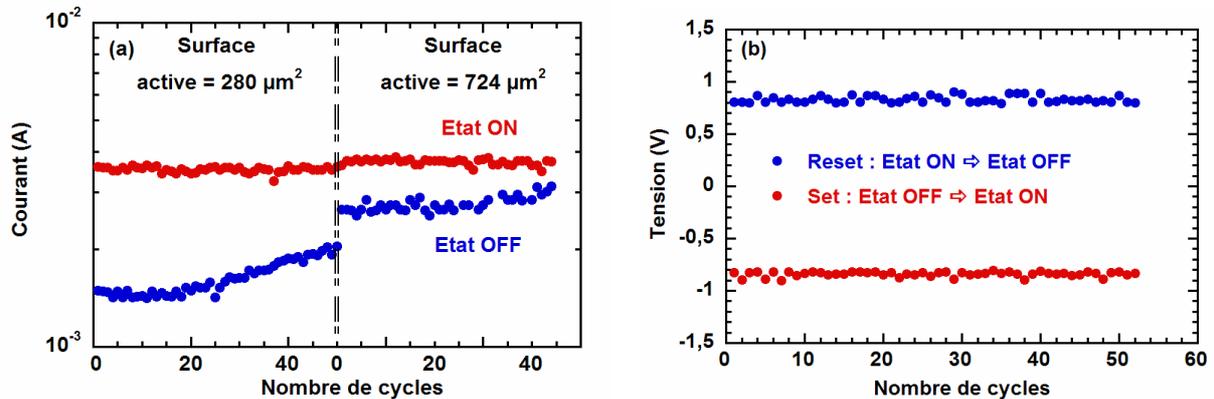


Figure B-3-31 : (a) Niveaux de courant des états de faible et de forte résistances, extraits à 0,1 V, en fonction du nombre de cycles. Les courants ont été mesurés sur des réseaux de vias de 300 nm de diamètre pour deux surfaces d'électrode supérieure (150 et 240 μm), correspondant à deux surfaces actives d'environ 280 et 724 μm^2 respectivement. (b) Tensions de commutation extraites des caractéristiques courant-tension mesurées sur des vias de 300 nm de diamètre et recouverts d'une électrode supérieure de 150 μm de diamètre.

Comme cela a été présenté en détail dans le premier chapitre, ces effets de surface peuvent être expliqués par la présence de chemins de conduction (appelés aussi filaments) se formant de l'électrode inférieure vers l'électrode supérieure (*cf.* chapitre 1, §1.4.1.). Ces filaments peuvent se former ou se rompre de manière réversible aux interfaces lors de l'application des tensions supérieures aux tensions de commutation [Shima, 2007]. Comme cela est schématisé sur la Figure B-3-29, la commutation de l'état de faible résistance initial (filaments initialement formés) vers l'état de forte résistance à V_{reset} s'accompagne d'une rupture des filaments. Lors du passage OFF \rightarrow ON à la tension V_{set} , les filaments se reforment. Ainsi, l'influence de la surface de l'électrode supérieure sur les niveaux de courant dans l'état de forte résistance est en faveur d'une conduction homogène dans le volume de l'oxyde qui peut être considéré comme une matrice conductrice uniforme. Récemment, Inoue *et al.* ont expliqué le passage d'une distribution de courant homogène à hétérogène par la formation aux interfaces de "robinets" de charges électriques s'écoulant dans le volume de l'oxyde [Inoue, 2008]. Dans l'état de faible résistance, le courant circule à partir du "robinet ouvert" dont la surface est beaucoup plus petite que celle de l'électrode supérieure.

3.4.3. Commutation unipolaire

Des rampes en tension et en courant ont été appliquées en utilisant une station fonctionnant sous IC-CAP (Integrated Circuit Characterization and Analysis Program) afin d'évaluer l'éventuel comportement unipolaire des réseaux de vias oxydés à 500°C durant 3 minutes. Les tensions de commutation et les niveaux de courant des états de faible et de forte résistances ont été extraits des caractéristiques I(V) (reset) et V(I) (set).

Les rampes en tension et en courant ont été alternativement appliquées sur des réseaux de vias de 300 nm de diamètre et recouverts d'une électrode supérieure en nickel de 150 µm de diamètre (surface active estimée à 280 µm²). Conformément aux résultats précédents (mesures C-AFM à l'échelle locale et commutations bipolaires), les structures Ni/NiO/Ni sont initialement dans l'état de faible résistance. Lors du balayage en tension à partir de 0 V, la structure commute de l'état de faible à l'état de forte résistance à la tension de reset V_{reset} de l'ordre de 0,4 V (Figure B-3-32). Cette commutation est associée à une diminution brusque du courant. Dans l'état de forte résistance, une rampe en courant est nécessaire pour rebasculer la structure dans l'état de faible résistance, cette commutation apparaissant pour un courant appliqué de quelques mA et correspondant à une tension de set V_{set} de l'ordre de 1,2 V (Figure B-3-32). Sur la Figure B-3-32, seules les 13 premières mesures I(V) et V(I) sont représentées. La mesure numéro 1 correspond à une caractéristique I(V) mettant en évidence l'état de faible résistance initiale et la commutation à V_{reset} dans l'état de forte résistance accompagnée par une diminution brusque du courant. La mesure numéro 2, correspondant à une rampe en courant, illustre le basculement dans l'état de faible résistance à V_{set} qui se manifeste par une chute de tension aux bornes de la structure.

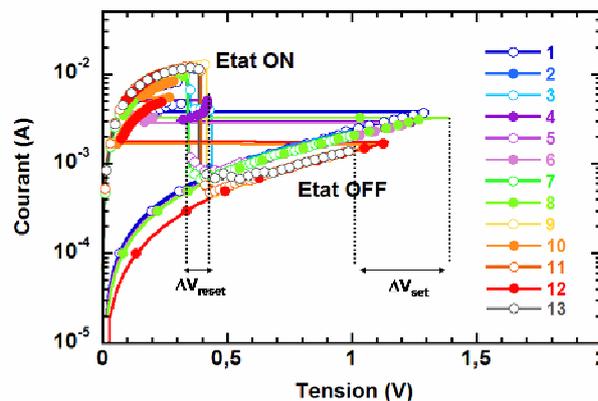


Figure B-3-32 : Alternances de mesures I(V) et V(I) permettant d'évaluer le comportement unipolaire de réseaux de vias de 300 nm de diamètre et recouverts d'une électrode supérieure en Ni de 150 µm de diamètre.

Ainsi, la mesure alternée de caractéristiques $I(V)$ et $V(I)$ a permis de démontrer la commutation unipolaire, réversible et répétitive de vias de faible diamètre. 130 cycles ont pu être mesurés sur ces échantillons permettant ainsi l'évaluation des niveaux de courant (Figure B-3-33a) et des tensions de commutation (Figure B-3-33b) sur un nombre raisonnable des cycles. On constate que les niveaux de courant sont stables au cours des cycles, la valeur moyenne des courants dans l'état ON étant d'environ 5,2 mA et réduite à 54 μA dans l'état OFF. Toutefois, après 120 cycles, le courant de l'état ON a tendance à diminuer alors que le courant de l'état OFF augmente, réduisant ainsi la discrimination entre les deux états et par conséquent la fenêtre mémoire. Comme l'illustre la Figure B-3-33b, la tension de commutation V_{reset} est également stable au cours des cycles et environ égale à 0,4 V. La tension V_{set} est plus dispersée autour d'une valeur moyenne de 1,2 V.

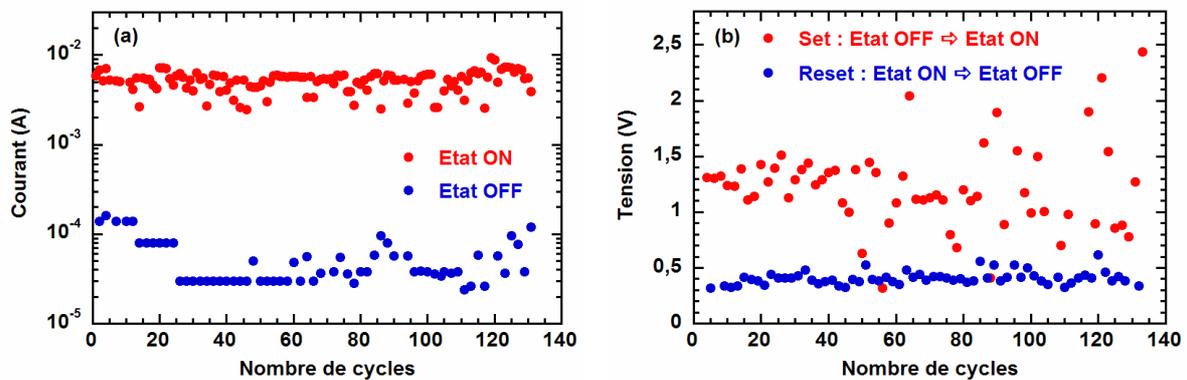


Figure B-3-33 : (a) Evolution des courants des états de faible et de forte résistances extraits des caractéristiques $I(V)$ et $V(I)$ mesurés sur des réseaux de vias de 300 nm et recouverts d'une électrode supérieure de 150 μm de diamètre. (b) Evolution des tensions de commutation V_{set} et V_{reset} .

Afin d'évaluer l'influence de la surface de l'électrode supérieure sur les propriétés de commutation, des caractéristiques $I(V)$ et $V(I)$ ont été alternativement mesurées sur des réseaux de vias de 300 nm de diamètre et recouverts d'une électrode supérieure en nickel de 150 ou 240 μm de diamètre. Comme précédemment, les surfaces actives sont respectivement égales à 280 μm^2 pour une électrode supérieure de 150 μm de diamètre et à 724 μm^2 pour un diamètre de 240 μm . L'évolution des courants des états ON et OFF en fonction du nombre de cycles est représentée sur la Figure B-3-34. Dans le cas des réseaux de vias recouverts par une électrode supérieure de 240 μm , la valeur moyenne du courant dans l'état ON est de 9,7 mA et réduite à 477 μA dans l'état OFF. La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus pour un diamètre d'électrode de 150 μm confirme les tendances observées sur les commutations bipolaires. En effet, le courant dans l'état de faible résistance ne varie pas avec la surface de l'électrode supérieure et reste stable au cours des cycles. En revanche, le courant dans l'état de forte résistance diminue avec la surface de l'électrode

supérieure. Comme dans le cas des commutations bipolaires, l'hypothèse basée sur la formation de chemins de conduction peut être envisagée pour expliquer le comportement unipolaire.

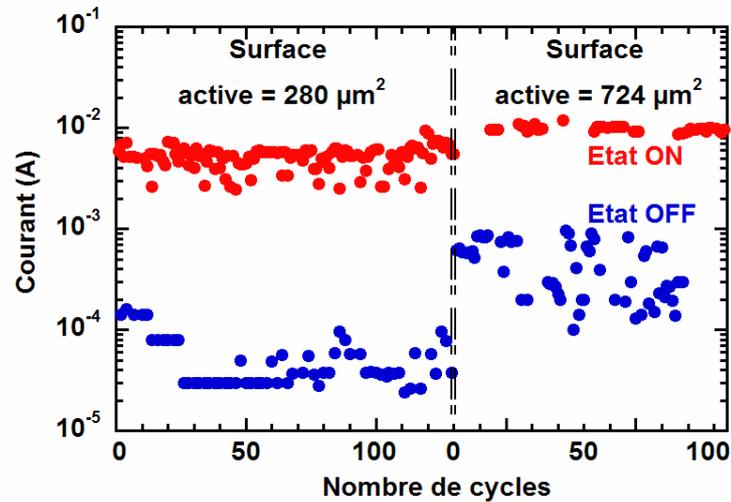


Figure B-3-34 : Influence de la surface active sur les courants des états de faible et de forte résistances. Des commutations unipolaires réversibles ont été observées sur des réseaux de vias, de 300 nm de diamètre, oxydés à 500°C durant 3 minutes sous air.

Des mesures électriques complémentaires ont été effectuées afin d'appréhender l'influence du temps d'oxydation. La

Figure **B-3-35** compare les niveaux de courant mesurés sur des réseaux de vias de 300 nm de diamètre, oxydés 3 ou 30 minutes, et recouverts d'une électrode supérieure de 150 μm de diamètre. Les courants dans l'état ON sont semblables quel que soit le temps d'oxydation. La valeur moyenne du courant pour un échantillon oxydé 3 minutes est de 5,2 mA et de l'ordre de 4,7 mA pour une oxydation de 30 minutes. En revanche, le courant dans l'état OFF diminue avec le temps d'oxydation. La valeur moyenne des courants pour un échantillon oxydé 3 minutes est de 50 μA et augmente à 320 μA pour un temps d'oxydation de 30 minutes. La surface active étant identique pour les deux types d'échantillons, la principale différence réside dans la quantité d'oxyde formée dans les vias. En effet, les coupes transverses observées par microscopie électronique en transmission (*cf.* §3.3.3.) ont permis d'évaluer l'épaisseur de la couche d'oxyde formé en fonction du temps d'oxydation. L'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde de nickel varie de 45 à 80 nm pour des temps d'oxydation respectifs de 3 et 30 minutes. Ainsi, l'épaisseur de la couche d'oxyde ne peut expliquer le comportement observé puisque l'on pourrait penser qu'un oxyde plus épais aurait un comportement plus isolant. Une différence de microstructure (densité plus importante de défauts ou une modification du gradient d'oxygène) entre les couches de NiO obtenues après 3 et 30 minutes d'oxydation pourrait expliquer ce comportement inattendu.

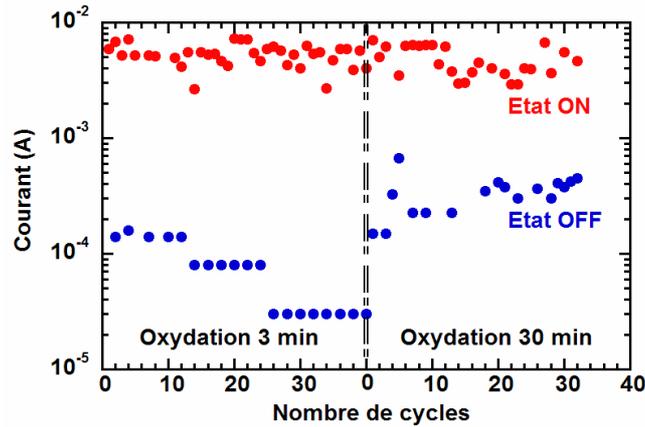
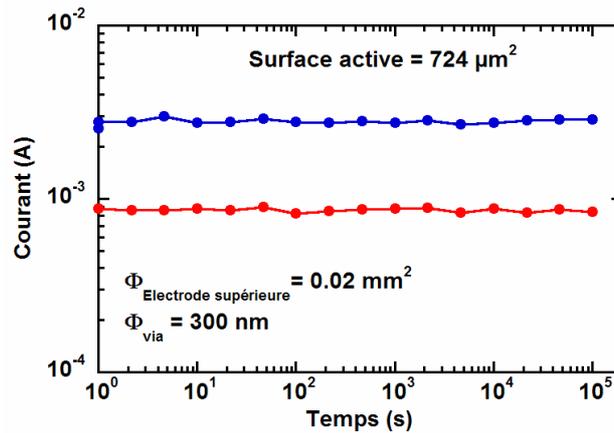


Figure B-3-35 : Influence du temps d'oxydation sur les courants des états ON et OFF (réseaux de vias de 300 nm de diamètre et recouverts d'une électrode supérieure de 150 μ m de diamètre).

3.4.4. Rétention

En complément de la cyclabilité des structures mémoires, la rétention des états ON et OFF a également été évaluée. Malgré les bonnes performances en termes d'endurance, la plupart des systèmes à base d'oxydes bi-stables ne possèdent pas de très bonnes caractéristiques en rétention. Afin d'évaluer cette propriété, des réseaux de vias de 300 nm de diamètre et recouverts d'une électrode supérieure en Ni de 240 μ m de diamètre ont été programmés soit dans l'état ON, soit dans l'état OFF. En utilisant des rampes de tension triangulaire jusqu'à 0,5 V, des lectures fréquentes des courants de faible et de forte résistances ont été effectuées à température ambiante. Il est important de mentionner que la tension de lecture a été choisie positive et plus faible que la tension de commutation V_{set} afin d'éviter tout changement d'état. Comme l'atteste la Figure B-3-36, aucun signe de changement d'état spontané n'a été observé après 10⁵ secondes et ce quel que soit l'état dans lequel la structure était initialement programmée. Ces tests préliminaires révèlent donc que l'état de faible résistance est aussi stable que l'état de forte résistance dans le temps.



3.4.5. Influence de la température

Des caractéristiques courant-tension ont été mesurées, à différentes températures, sur des réseaux de vias de 150 nm de diamètre et recouverts d'une électrode supérieure de 150 μm de diamètre. La couche de nickel a été oxydée à 500°C durant 3 minutes sous air. La Figure B-3-37a présente les caractéristiques $I(V)$ mesurées de 25 à 75°C. Des commutations réversibles sont observées à chaque température mais on note un changement important des niveaux de courant dans l'état OFF. Comme l'illustre la Figure B-3-37b, le niveau de courant extrait à 0,1 V dans l'état ON est assez stable quelle que soit la température alors que celui de l'état OFF augmente avec la température. Ces résultats tendent à montrer que l'état ON peut être considéré comme métallique alors que l'oxyde de nickel présente un comportement de type semi-conducteur dans l'état de forte résistance, en accord avec le comportement semi-conducteur de type p généralement reporté dans la littérature [Shima, 2007 ; Kim, 2006a ; Inoue, 2005]. En effet, dans l'état de forte résistance, le comportement linéaire du logarithme népérien du courant en fonction de l'inverse de la température suggère que le mécanisme de transport approprié repose sur une activation thermique de trous. A partir de la pente de $\ln(I) = f(1000/T)$ une énergie d'activation ϕ_t d'environ 333 meV a été déterminée (Figure B-3-37b). Cette valeur est tout à fait comparable à celle obtenue dans le chapitre 2 (*i.e.* 350 meV) sur les condensateurs élémentaires Ni/NiO/Ni/TiN/Ti (*cf.* chapitre 2, §2.5.2.4.). Comme précédemment, cette énergie d'activation est élevée comparativement aux valeurs reportées dans la littérature [Jung, 2007]. Cette valeur importante de l'énergie d'activation thermique peut correspondre à un dé-piégeage de charges difficile et explique ainsi les bonnes propriétés de rétention de l'état de forte résistance reportées dans la section 3.4.4. de ce chapitre (*cf.* Figure B-3-37).

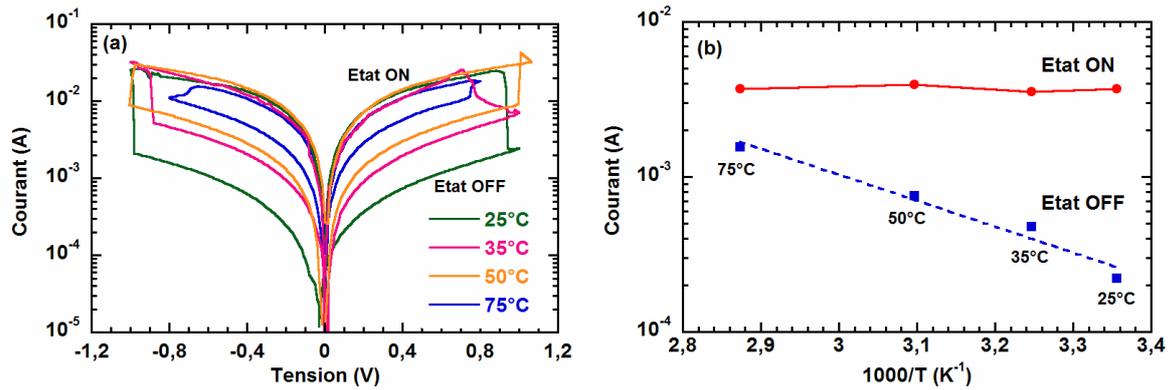


Figure B-3-37 : (a) Commutation bipolaire observée à différentes températures sur des réseaux de vias de 150 nm de diamètre dont l'oxyde de nickel a été obtenu après un recuit thermique rapide à 500°C durant 3 minutes sous air. (b) Evolution de niveaux de courant extraits à 0,1 V dans les états ON et OFF.

3.4.6. Bilan

L'approche développée dans ce chapitre a visé la caractérisation fine de l'oxyde de nickel intégré dans des structures de faibles dimensions. Diverses techniques expérimentales ont été utilisées pour obtenir des informations microstructurales à différentes échelles. En effet, des expériences de diffraction de rayons X *in situ* menées sur la ligne BM2 à l'ESRF ont permis d'appréhender la cinétique d'oxydation du nickel intégré dans des réseaux de vias de diamètres variant entre 150 et 200 nm. L'utilisation d'un micro-faisceau de rayons X, disponible sur la ligne ID11 de l'ESRF, a permis de restreindre l'étude à des réseaux de vias de même diamètre et ainsi obtenir des informations sur la microstructure des matériaux après l'oxydation. Enfin, des sondes locales telles que la microscopie électronique à transmission et la microscopie à force atomique ont été utilisées pour l'étude à l'échelle d'un via unique. L'approche utilisée n'a pas pu être transposée aux caractérisations électriques puisque les électrodes supérieures en nickel recouvraient quelques milliers à dizaine de milliers de vias en parallèle. Ainsi, le comportement électrique n'a pu être évalué que pour des réseaux de vias de même diamètre. Afin de pousser plus loin l'intégration et d'obtenir une cellule mémoire associant un transistor et un élément résistif, un nouveau masque a été utilisé afin de caractériser physiquement et électriquement des structures à l'échelle d'un seul via ou d'un réseau de 9 vias.

3.5. Un pas supplémentaire vers l'intégration ultime...

Comme cela vient d'être mentionné, les performances électriques de structures bi-stables n'ont pu être évaluées que sur un grand nombre de vias en parallèle. Dans une perspective de fabrication d'une cellule mémoire associant un transistor à un élément à commutation de résistance, il s'avère indispensable de démontrer la faisabilité de vias uniques de très faibles dimensions intégrant un oxyde de nickel bi-stable. Pour cela, un nouveau type de masque a été développé à l'IMEC, celui-ci permettant la caractérisation électrique d'un via unique ou d'un réseau de 9 vias.

3.5.1. Description des échantillons

Comme pour les réseaux de vias étudiés précédemment, l'empilement complet est constitué de plusieurs couches déposées sur un substrat de silicium monocristallin, de 300 mm de diamètre, recouvert d'une couche de nitrure de silicium Si_3N_4 et d'une couche d'oxyde thermique amorphe SiO_2 . Au-dessus de celle-ci a été déposée une couche de Ti de 20 nm d'épaisseur, elle-même recouverte d'une couche de TiN de 40 nm d'épaisseur. Sur la base des résultats présentés précédemment, la voie IMP a été privilégiée pour le dépôt de la double couche TiN/Ti. Une couche de 100 nm de nickel a ensuite été déposée sur cet empilement. Un recuit sous vide à 500°C durant 10 minutes a permis de stabiliser la microstructure du nickel. Cette couche a été ensuite successivement recouverte par 55 nm de SiN puis par 60 nm de SiO_2 . Ces couches ont ensuite été gravées afin d'ouvrir des vias jusqu'au film métallique de nickel. L'ouverture des vias, de diamètres variant entre 90 et 200 nm, a permis l'oxydation du métal en utilisant des recuits thermiques rapides sous oxygène pur durant 5 ou 30 minutes. Pour des raisons de budget thermique compatible avec les procédés d'interconnexion (BEOL, Back-End of Line) et de limitation des équipements de fabrication 300 mm, la température d'oxydation a été limitée à 400°C au lieu de 500°C précédemment. Après oxydation, une électrode supérieure en TiN de 30 nm d'épaisseur a été déposée en utilisant un niveau de masque supplémentaire. La Figure B-3-38a présente le motif, répété sur le wafer, constitué de lignes de vias pour les observations en microscopie électronique à balayage et de structures Kelvin autorisant des caractérisations électriques. Comme l'illustre la Figure B-3-38b, différentes structures Kelvin permettent la caractérisation d'un via unique, dont le diamètre varie entre 90 à 200 nm ou un réseau de 9 vias de 90 nm de diamètre.

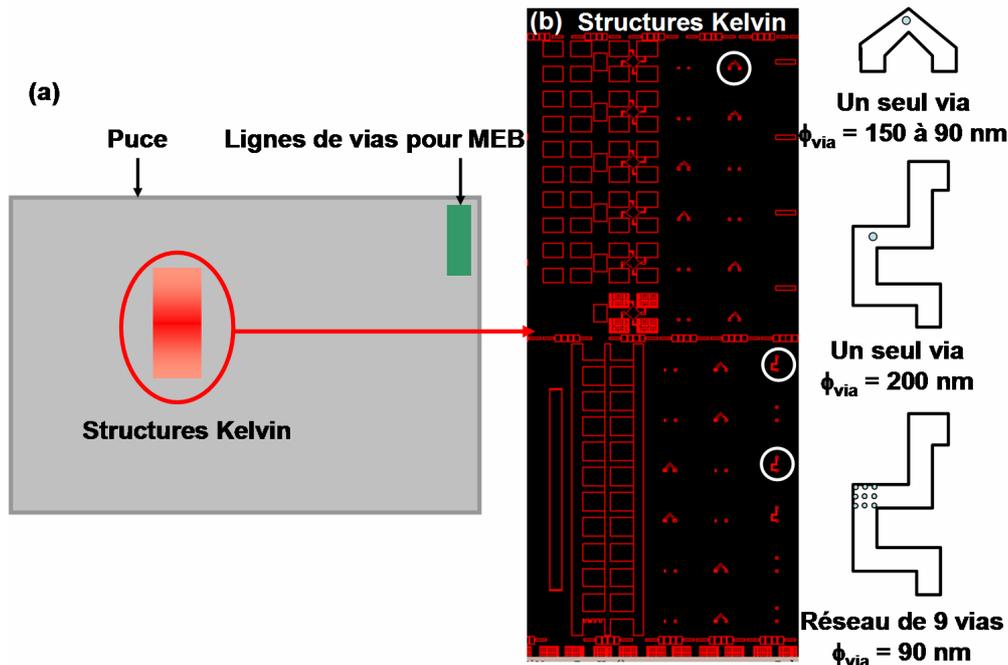


Figure B-3-38 : (a) Motif élémentaire répété sur le wafer permettant des inspections MEB sur des lignes de vias et des caractérisations électriques dans les structures Kelvin. (b) Ces structures donnent accès à un via unique ou à un réseau de 9 vias.

3.5.2. Observation d'un via unique

Afin de contrôler l'empilement et valider les étapes technologiques, des observations MEB ont été effectuées sur des vias de 90 nm oxydés à 400°C durant 30 minutes. L'échantillon a été découpé dans les lignes MEB (Figure B-3-39a). Les Figure B-3-39a et b présentent les lignes de vias de 90 nm de diamètre, la coupe transverse permettant d'identifier les couches de l'empilement et vérifier leurs épaisseurs (Figure B-3-39c). Les observations sont en accord avec le dessin des masques et permettent une métrologie des différentes couches. La profondeur des vias est d'environ 115 nm, l'épaisseur de l'électrode supérieure en TiN est bien égale à 30 nm. Ces observations permettent également d'évaluer les épaisseurs de la couche de NiO formée et celle de la couche de Ni consommée durant l'étape d'oxydation. Ainsi, après une oxydation à 400°C durant 30 minutes, l'épaisseur de la couche de NiO est d'environ 20 nm et celle du film de Ni est réduite à 67 nm. Il est toutefois difficile d'évaluer avec précision les épaisseurs des couches de Ni et de NiO car les interfaces sont mal définies, ceci probablement en raison de l'existence d'un gradient d'oxygène mentionné précédemment.

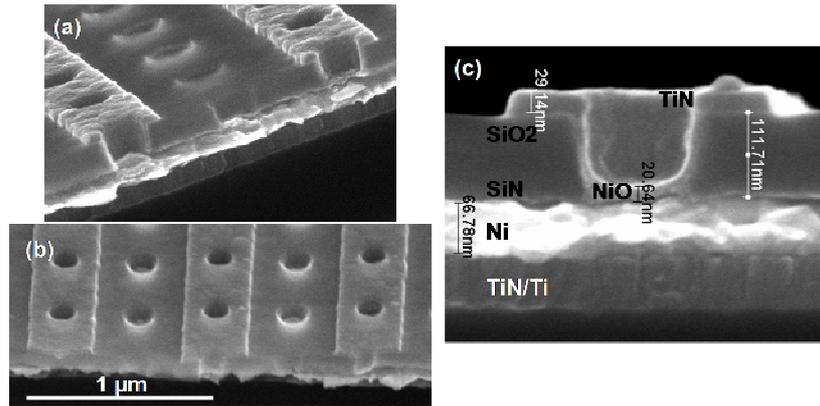


Figure B-3-39 : (a) et (b) Vues de dessus obtenues par microscopie électronique à balayage sur des lignes de vias de 90 nm de diamètre. (c) Coupe transverse d'un via de 90 nm de diamètre, oxydé à 400°C durant 30 minutes sous oxygène pur.

Afin d'obtenir des informations microstructurales plus précises, une lame a été préparée par FIB pour des observations en microscopie électronique en transmission. La Figure B-3-40a présente l'endroit où la lame a été découpée, *i.e.* à l'intérieur du réseau de 9 vias de 90 nm de diamètre. Des lames FIB ont été prélevées sur des échantillons oxydés à 400°C durant 5 et 30 minutes sous oxygène pur. Pour une oxydation à 400°C durant 5 minutes sous oxygène pur, la Figure B-3-40b démontre que le nickel n'est oxydé dans aucun des 3 vias du réseau. L'utilisation d'un grandissement supérieur sur le via numéro 1 permet de confirmer l'absence d'oxyde au fond du via et de constater que l'électrode supérieure en TiN ne contacte pas l'oxyde de nickel à l'intérieur du via.

Un recuit thermique rapide de 30 minutes à 400°C sous oxygène pur a permis, en revanche, d'oxyder partiellement la couche de nickel. En effet, comme l'illustre la Figure B-3-40c, une couche de NiO de 17 nm d'épaisseur s'est formée au fond des vias. Ce résultat est en accord avec les observations MEB qui ont mis en évidence la formation d'une couche de NiO de 20 nm d'épaisseur environ. Cependant, dans ce cas également, l'électrode supérieure en TiN ne pénètre pas dans le via. Il s'est alors avéré nécessaire d'optimiser le dépôt de l'électrode supérieure pour une caractérisation électrique des structures.

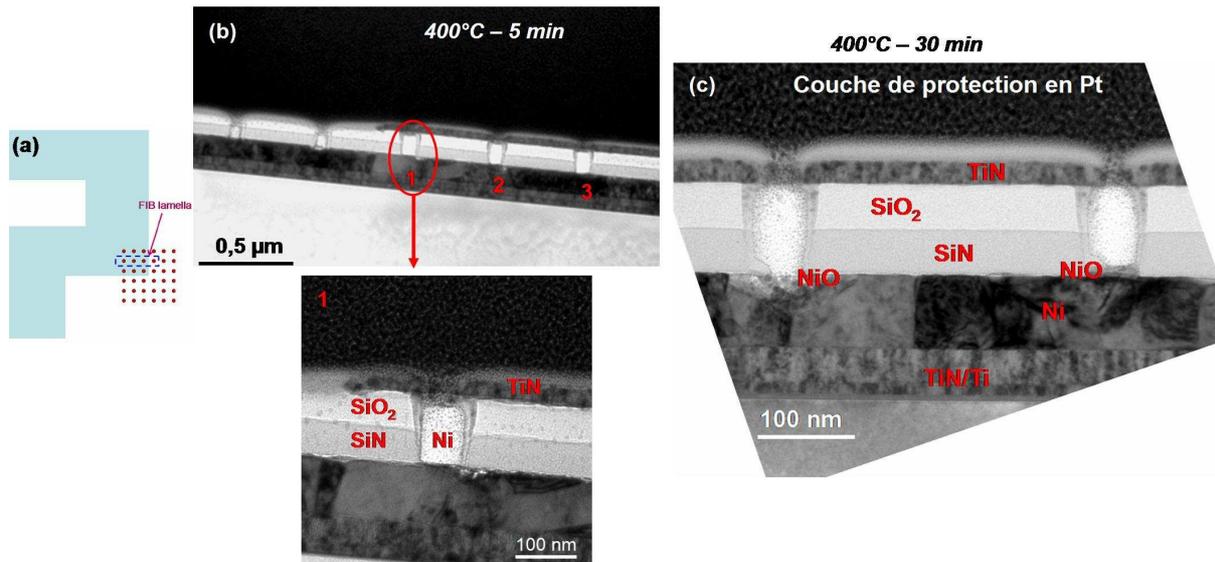


Figure B-3-40 : (a) Localisation de la découpe de la lame FIB permettant des observations en microscopie électronique en transmission. Section transverse de vias de 90 nm de diamètre oxydés à 400°C sous oxygène pur durant 5 minutes (b) ou 30 minutes (c).

3.5.3. Caractérisation électrique

Des caractéristiques $I(V)$ ont été mesurées sur des réseaux de 9 vias de 90 nm de diamètre oxydés à 400°C durant 30 minutes sous oxygène pur. La Figure B-3-41a démontre la commutation bipolaire observée sur cet échantillon. Comparativement aux réseaux de quelques milliers de vias de diamètre plus important, le niveau de courant dans l'état ON est plus faible (≈ 1 mA pour une tension appliquée de 2 V). En revanche, les tensions de commutation sont plus élevées ($>\pm 3$ V) et la tenue au cyclage n'a pas été améliorée. Des commutations unipolaires ont également été observées sur ces échantillons. La Figure B-3-41b présente les caractéristiques courant-tension mesurées sur un via unique de 100 nm de diamètre et oxydés à 400°C durant 30 minutes sous oxygène pur. Le comportement unipolaire est plus reproductible que le bipolaire. Les tensions de commutation sont toujours élevées ($V_{\text{reset}} \approx 2,3$ V et $V_{\text{set}} \approx 3,6$ V), mais les niveaux de courant dans l'état ON ont été réduits à 500 μA pour une tension appliquée de 2 V. Ce dernier point est encourageant car le niveau de courant élevé dans l'état ON reste une vraie limitation dans la réalisation d'un circuit mémoire performant.

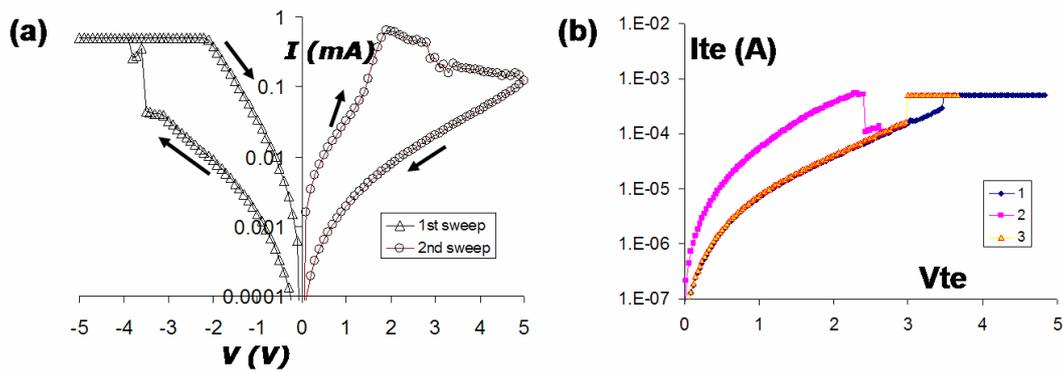


Figure B-3-41 : (a) Commutation bipolaire observée sur un réseau de 9 vias de 90 nm de diamètre et oxydés durant 30 minutes à 500°C. (b) Commutation unipolaire démontrée sur un via unique de 100 nm de diamètre et oxydé dans les mêmes conditions.

3.6. Synthèse générale

L'étude menée dans cette partie B de la thèse a, dans un premier temps, permis d'appréhender la cinétique d'oxydation d'une couche de nickel déposée sur toute la surface du wafer de silicium (dépôts dits "pleine plaque"). Les performances électriques de structures élémentaires Métal/NiO/Ni ont été progressivement améliorées en optimisant les conditions d'oxydation (temps, température, pression partielle d'oxygène). En effet, les premières caractéristiques courant-tension mesurées sur des empilements Ni/NiO/Ni ont mis en évidence un comportement de type fusible. Des analyses de diffraction de rayons X *in situ* ont permis de révéler la compétition entre deux mécanismes se produisant simultanément durant l'étape d'oxydation : la recristallisation du nickel impliquant des changements microstructuraux et la croissance de film de NiO provoquant la consommation progressive du nickel. Afin d'éviter cette compétition et stabiliser la microstructure de la couche de nickel une nouvelle série d'échantillons a été préparée et un recuit du nickel avant oxydation a été ajouté aux étapes de fabrication. Cette modification a permis d'observer des commutations réversibles mais, après un nombre de cycles limités, l'application de tensions plus élevées induisait un claquage diélectrique permanent. Des mesures de spectroscopie Raman ont permis d'attribuer ce phénomène à une délamination au niveau de l'interface Ni/SiO₂. Afin d'améliorer l'adhésion de la couche de nickel, une couche de TiN/Ti a été insérée entre les couches de SiO₂ et Ni. Des commutations réversibles ont alors été observées sur des empilements Ni/NiO/Ni/TiN/Ti/SiO₂. Des études menées sur ces échantillons ont mis en évidence que les structures oxydées 20 minutes à 400°C sous oxygène pur présentaient les meilleures caractéristiques électriques (meilleure discrimination entre les états de faible et de forte résistances, bonne cyclabilité) et ce pour des tensions de commutation inférieures à ((1 V(. Les performances de ces échantillons ont ainsi pu être comparées à celles

d'empilements intégrant une couche de NiO déposée par e-beam (EBPVD, Electron Beam Physical Vapor Deposition). De nombreuses différences de comportement électrique ont été mises en évidence : la couche de NiO obtenue par oxydation possède l'avantage d'être initialement dans l'état de faible résistance sans étape d'électroforming nécessaire pour la voie de dépôt. De plus, ces couches présentent, à la fois, un comportement unipolaire et bipolaire avec des tensions de commutation faibles ($< (1 \text{ V})$). Cette propriété particulière offre une flexibilité supplémentaire du point de vue de l'architecture mémoire.

Au-delà performances électriques attractives des éléments de mémorisation formés, la voie d'oxydation présente des potentialités intéressantes de "transférabilité" à des structures de faibles dimensions. En effet, la maîtrise des conditions d'oxydation et de la microstructure initiale de la couche de nickel permet de limiter spatialement l'oxyde formé et d'en contrôler son épaisseur. En outre, cette voie d'élaboration ne nécessite pas d'étape de gravure de la couche d'oxyde comme cela est le cas pour le dépôt.

Ainsi, en s'appuyant sur les études réalisées sur les condensateurs élémentaires, il a été décidé d'utiliser la voie d'oxydation pour l'intégration de l'oxyde de nickel dans des structures de faibles dimensions. Celle-ci a nécessité le développement de réseaux de vias de diamètre variant entre 150 et 300 nm. L'étude menée préalablement sur les dépôts pleine plaque a permis d'optimiser rapidement les conditions d'obtention de structures intégrées fonctionnelles.

Une approche expérimentale "multi-échelles" a été développée afin de caractériser les propriétés électriques et microstructurales de l'oxyde de nickel formé sélectivement à la base des vias. La cinétique d'oxydation du nickel intégré dans des réseaux de vias de diamètres variant entre 150 et 200 nm a été étudiée par diffraction de rayons X in situ sur source synchrotron sur la ligne BM2 à l'ESRF. En complément, l'utilisation d'un micro-faisceau de rayons X, disponible sur la ligne ID11 de l'ESRF, a permis de restreindre l'étude à des réseaux de vias de même diamètre et obtenir ainsi des informations sur la microstructure des matériaux après oxydation. Enfin, des sondes locales telles que la microscopie électronique à transmission et la microscopie à force atomique ont été utilisées pour l'étude à l'échelle d'un via unique. Ces analyses microstructurales ont été complétées par caractérisations électriques permettant d'appréhender les performances électriques de réseaux de quelques milliers de vias. Ainsi, le double comportement unipolaire et bipolaire a été démontré pour des structures intégrées et de bonnes performances électriques (cyclabilité, rétention, tensions de programmation) ont été mises en évidence. Cependant, l'approche "multi-échelles" utilisée pour les analyses microstructurales n'a pas pu être transposée

Chapitre 3 : Vers l'intégration de l'oxyde de nickel dans des structures de faibles dimensions

au niveau électrique puisque l'électrode supérieure en nickel recouvrait quelques milliers à dizaine de milliers de vias de même diamètre en parallèle.

Afin de pousser encore plus loin l'intégration et viser la fabrication d'une cellule mémoire associant un transistor et un élément résistif, un nouveau jeu de masques a été développé. Pour des raisons de compatibilité avec les procédés BEOL et de limitation des équipements de fabrication 300 mm, l'oxydation du nickel en fond de via a été limitée à 400°C. Des coupes transverses MET ont permis de valider les étapes technologiques avec la formation de 20 nm de NiO après une oxydation de 30 minutes. Par ailleurs, la commutation résistive a été démontrée à l'échelle d'un réseau de 9 vias et d'un via unique de 90 nm de diamètre. Une fois encore, les structures intégrées présentent un double comportement unipolaire et bipolaire qui offre une flexibilité supplémentaire au niveau de l'architecture mémoire.

Synthèse générale

1. Préambule

Le développement d'un nouveau panel d'applications grand public pour le stockage de données a motivé de nouveaux enjeux dans le milieu déjà très compétitif des mémoires, depuis les mémoires « de masse » (Flash, disques durs) jusqu'aux mémoires embarquées. Les mémoires conventionnelles doivent désormais faire face à des problèmes technologiques de plus en plus critiques liés aux contraintes de réduction de taille. Ainsi, un effort considérable est dirigé vers la recherche de nouveaux types de dispositifs conduisant à une grande diversité de technologies telles que les mémoires FeRAM, MRAM, PCM ou encore ReRAM.

Dans le domaine des mémoires magnétorésistives MRAM, la réduction de taille au-delà du nœud 90 nm a nécessité certaines innovations dans le mécanisme d'écriture, celles-ci conduisant aux technologies Toggle MRAM ou TA-MRAM. Ces nouvelles architectures nécessitent, cependant, un grand nombre d'étapes technologiques susceptibles de générer des défauts et entraîner un dysfonctionnement de la mémoire. Dans la partie A de ce manuscrit, nous nous sommes intéressés à la fiabilité des mémoires magnétiques TA-MRAM dont l'écriture est assistée thermiquement. Nous avons évalué, grâce à des études statistiques, les performances en fiabilité des jonctions magnétiques tunnel soumises à diverses sollicitations électriques et tenté de trouver un modèle permettant d'appréhender leur durée de vie.

Dans cette même optique de réduction de taille des dispositifs, les technologies les plus prometteuses actuellement et compatibles avec des nœuds technologiques agressifs sub-32 nm, semblent être les mémoires à changement de phase PCM et à commutation de résistance ReRAM. Les concepts ReRAM sont encore en phase de recherche et développement et les mécanismes de fonctionnement ne sont que partiellement compris. Dans ce contexte, la partie B de cette thèse a été axée sur le développement des mémoires de type OxRRAM (Oxide Resistive RAM) intégrant l'oxyde de nickel NiO dans l'élément de mémorisation. Un accent particulier a été porté sur le développement d'une solution technologique simple dans son mode de fabrication et permettant d'aboutir à un empilement présentant des performances électriques conformes aux spécifications. Cette nouvelle méthode d'obtention du NiO, basée sur l'oxydation thermique d'une couche de Ni, a été comparée aux méthodes de dépôt fréquemment utilisées. Dans cette synthèse, nous allons tenter de clarifier les mécanismes physiques de commutation permettant d'expliquer les comportements différents observés dans les oxydes obtenus par ces deux voies d'élaboration.

2. Fiabilité de jonctions TA-MRAM

Une étude de la fiabilité de jonctions magnétiques intégrant une barrière tunnel en AlO_x , puis en MgO a été menée dans la partie A de cette thèse. Cette évolution technologique était motivée par l'augmentation de la magnétorésistance tunnel permettant une meilleure discrimination des deux états de résistance de la cellule mémoire. Dans un premier temps, comme l'illustre la Figure 1, la méthodologie d'analyse et les procédures de test ont été développées et validées sur des jonctions magnétiques tunnel intégrant un oxyde d'aluminium AlO_x . Dans un second temps, cette méthodologie a été transposée à des jonctions plus avancées intégrant un oxyde de magnésium MgO . Une étude statistique a été menée et de nombreuses données ont été accumulées afin d'évaluer les performances en fiabilité des jonctions soumises à diverses sollicitations électriques. L'extraction de paramètres pertinents de cette quantité de données statistiques s'est appuyée sur une analyse de distributions de Weibull bien adaptées à la description comportementale de la défaillance de composants électroniques sous sollicitations externes. Ainsi, sur la base des résultats obtenus, un modèle prédictif de fiabilité a été proposé. Cependant, afin de séparer les effets liés aux sollicitations électriques et thermiques, une étude statistique à plus grande échelle s'avère nécessaire, notamment sur les nouveaux dispositifs intégrant des barrières thermiques (Figure 1).

2.1. Evaluation de la fiabilité des barrières tunnel MgO

Fiabilité des barrières tunnel MgO

Tout d'abord, la fiabilité de jonctions magnétiques de formes, de surfaces et d'architectures différentes a été analysée sous sollicitation électrique statique. Différentes tendances se sont dégagées de cette étude :

- Comme attendu, la durée de vie des jonctions diminue lorsque le niveau de sollicitation électrique statique augmente.
- La probabilité de défaillance est d'autant plus grande que la surface de la jonction augmente. Il est donc préférable de fabriquer des jonctions de faible surface pour améliorer les performances en fiabilité.
- Le périmètre de la jonction impacte également la fiabilité, la périphérie de la jonction étant une zone rendue plus vulnérable par l'étape de gravure ionique nécessaire à la définition géométrique de la jonction. Au-delà de l'amélioration des procédés de gravure, il s'avère donc préférable de fabriquer des jonctions de faible périmètre.

- Un manque de maturité des procédés de fabrication a été mis en évidence sur les jonctions circulaires présentant une architecture à électrode inférieure déportée (*i.e.* PL – Point on Line). Cela a été révélé, à la fois, par la valeur des coefficients β des distributions de Weibull ($\beta < 1$) mais aussi par les faibles performances à la tenue au claquage.
- Sur des jonctions circulaires (architecture PP, Point-to-Point), il a été montré que le temps au claquage dépend de la polarité de la tension continue appliquée. Ce comportement peut être attribué à une dissymétrie de l'empilement magnétique constituant la jonction, celle-ci provenant, à la fois, de la nature des couches placées de part et d'autre de la barrière tunnel mais aussi des densités de défauts aux interfaces entre l'oxyde MgO et les couches ferromagnétiques.

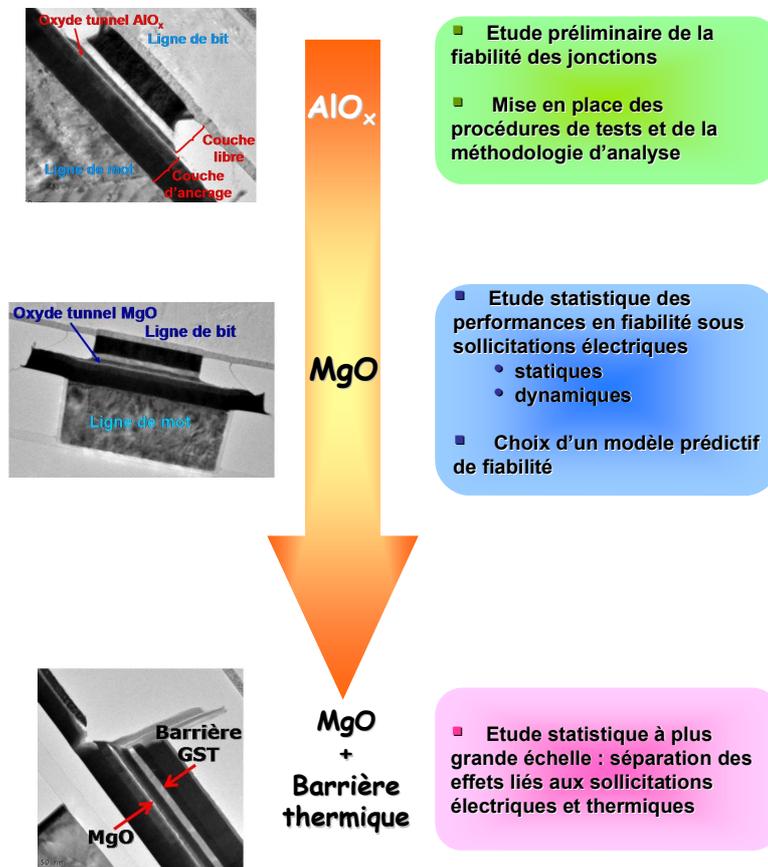


Figure 12 : Evolution technologique des jonctions magnétiques tunnel permettant d'augmenter la magnétorésistance tunnel et ainsi améliorer la discrimination des deux états de résistance. La méthodologie d'analyses de la fiabilité des jonctions a tout d'abord été développée sur des structures intégrant une barrière tunnel en AIO_x , puis transposée à des dispositifs intégrant un oxyde de MgO.

En résumé, les tests sous sollicitation électrique statique ont montré que les meilleures performances en fiabilité sont obtenues sur des jonctions circulaires de faibles surface et

périmètre et présentant une architecture de type PP (Point-to-Point), *i.e.* architecture dans laquelle les électrodes inférieure et supérieure sont empilées l'une sur l'autre.

Dans une seconde phase, des impulsions de tension ont été appliquées sur des jonctions circulaires présentant une architecture PP afin d'appréhender leur fiabilité sous sollicitation dynamique. Les principaux résultats sont les suivants :

- La comparaison des distributions de Weibull obtenues sous sollicitation dynamique d'une part et sous une tension continue de même amplitude (*i.e.* 1 V) d'autre part a montré que des impulsions courtes sont moins stressantes pour l'oxyde tunnel qu'une tension continue de même amplitude.
- Il a montré qu'il est possible d'appliquer, pendant un temps relativement long, des impulsions courtes d'amplitude égale voire supérieure à la tension au claquage. Cela semble confirmer qu'une tension pulsée est moins stressante pour la barrière tunnel qu'une tension continue.
- Pour des impulsions de 500 ns séparées de 500 ns, il a été confirmé que le temps au claquage diminue lorsque le niveau de sollicitation augmente.
- La variation du temps entre deux impulsions consécutives a permis de mettre en évidence un effet de relaxation, la durée de vie de l'oxyde tunnel étant significativement plus longue lorsque le délai entre deux impulsions augmente. Ces phénomènes de relaxation au sein l'oxyde tunnel semblent donc en faveur d'une meilleure tenue au claquage.

En résumé, les tests sous sollicitation dynamique semblent indiquer que la meilleure cyclabilité de l'oxyde tunnel est obtenue avec des impulsions courtes (typiquement inférieures ou égales à 100 ns) et suffisamment séparées temporellement les unes des autres pour tirer bénéfice de phénomènes de relaxation. Dans une perspective d'intégration de jonctions tunnel dans une cellule mémoire TA-MRAM, il s'avère donc de première importance de caractériser la forme des impulsions permettant l'échauffement local de la nanostructure magnétique.

Vers un modèle de fiabilité des barrières tunnel MgO...

Pour appréhender la durée de vie d'un oxyde en couche ultramince, différents modèles ont déjà été proposés dans la littérature et sont basés sur des mécanismes de création de chemins de conduction. Dans le domaine des oxydes tunnel (AlO_x , MgO) intégrés dans des jonctions magnétiques, certains travaux, basés sur le modèle de claquage par injection de trous et reposant sur une conduction Fowler-Nordheim, proposent que le temps au claquage t_{BD} évolue selon une loi en exponentielle de $1/E$ (modèle en " $1/E$ "), E étant le champ électrique à travers l'oxyde

[Kumar, 2002 ; Cheung, 2006]. D'autres travaux proposent, en revanche, un modèle de claquage thermochimique suivant une loi de dépendance en exponentielle du champ électrique E (modèle en "E") [McPherson, 1998 ; McPherson, 2000 ; Kumar, 2002 ; Khan, 2008].

Dans le cas des jonctions CoFeB/MgO/CoFeB étudiées dans la partie A, l'association de sollicitations électriques et thermiques a permis une étude préliminaire du modèle de fiabilité. Des tests de fiabilité effectués à différentes températures et sous sollicitation électrique statique variable ont montré de manière très claire que le temps au claquage dépend à la fois du niveau de sollicitation et de la température, ces deux grandeurs ayant des effets antagonistes. Un abaissement de la température peut permettre à la jonction de supporter une tension plus élevée. Un modèle en "E" associé à une loi de type Arrhenius permet ainsi de rendre compte de la fiabilité des jonctions. Toutefois, un modèle "simple" du type $t_{BD} = t_0 \times \exp(E_a/kT) \times \exp(-\gamma \times V)$ n'apparaît pas complètement satisfaisant puisqu'il ne prend pas en compte l'échauffement induit par l'injection d'un courant dans la jonction [Prejbeanu, 2007]. Il est ressorti de cette étude la difficulté de séparer, dans la modélisation du temps au claquage, les effets liés à la sollicitation électrique de ceux liés à la température externe. En réalité, il semble que l'énergie d'activation thermique E_a dépende du niveau de sollicitation électrique et que le facteur d'accélération γ dépende, quant à lui, de la température locale de la jonction. Un modèle de fiabilité de la forme $t_{BD} = t_0 \times \exp(E_a(V)/kT) \times \exp(-\gamma(T) \times V)$ semble donc plus réaliste. Malheureusement, les résultats présentés s'avèrent insuffisants pour proposer une loi de variation de l'énergie d'activation $E_a(V)$ et du facteur d'accélération $\gamma(T)$. Une alternative est l'utilisation d'une loi prenant en compte l'élévation de température induite par l'application d'une tension aux bornes de la jonction.

2.2. Perspectives

Nécessité d'analyser un échantillon statistique plus grand

Comme nous venons de le rappeler, il est ressorti de l'étude menée sur les jonctions tunnel à base de MgO la difficulté de séparer, dans la modélisation du temps au claquage, les effets liés à la sollicitation électrique de ceux liés à la température externe. Afin de discriminer ces deux effets, il est indispensable de développer des tests de fiabilité sur une large gamme de tension et de température. La détermination de temps au claquage significatifs et mesurables sur un intervalle temporel raisonnable nécessiterait, pour des tensions élevées, d'abaisser la température, et inversement d'augmenter la température pour des tensions plus faibles. D'autre part, il s'avère nécessaire d'effectuer les tests de fiabilité sur un échantillon statistique beaucoup plus important. Dans l'étude menée dans la partie A de cette thèse, un échantillon d'une trentaine

de jonctions a été testé dans chaque condition, la limitation principale résidant dans le déplacement manuel des pointes de la station de prise de contact (ou prober) après chaque mesure. Dans le cadre du contrat postdoctoral de Corinne Bestory sur le projet TIMI ("Thermally Insulating MRAM Interconnects, EUR-06-204), une carte à pointes placée sur une station semi-automatique PA200 (SüssMicrotec) a permis d'automatiser les procédures de tests et d'accumuler ainsi un plus grand nombre de données statistiques. A titre d'illustration, une étude a été menée afin d'évaluer la tension au claquage de jonctions magnétiques tunnel intégrant une barrière tunnel en MgO, de formes et surfaces différentes. Comme l'illustre la Figure 2, la distribution de Weibull des tensions de claquage permet d'identifier clairement deux modes de défaillance :

- Le mode causé par des défauts extrinsèques dans l'oxyde et induits par le procédé de fabrication : il se traduit par une défaillance précoce des jonctions pour des tensions peu élevées (< 1 V) et la distribution est caractérisée par une pente très faible ($\beta \ll 1$) ;
- Le mode lié à des claquages intrinsèques se produisant durant la période de défaillance d'usure de l'oxyde est caractérisé par une pente forte de la distribution de Weibull.

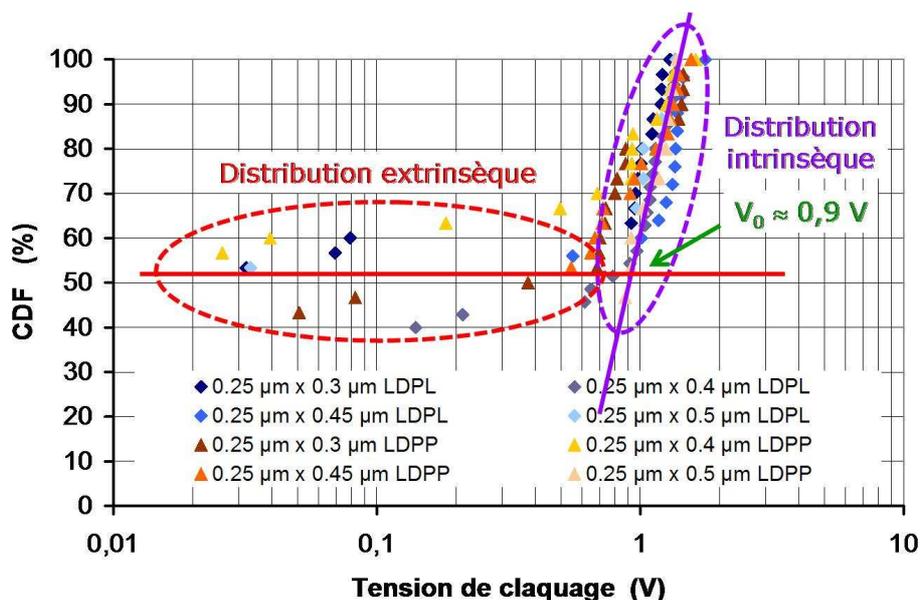


Figure 13 : Exemple de représentation de la fonction de distribution cumulée des tensions de claquage permettant d'identifier clairement les modes de défaillance intrinsèque et extrinsèque. Résultats obtenus dans le cadre du contrat postdoctoral de Corinne Bestory (projet TIMI).

Cette méthodologie d'analyse a ensuite été utilisée afin d'évaluer les temps de claquage de jonctions soumises à des sollicitations statiques ou dynamiques à différentes températures. En effet, l'utilisation d'une platine chauffante compatible avec la station semi-automatique PA200 a

permis d'effectuer des tests de fiabilité jusqu'à 150°C. Des tests à basse température/haute tension ou haute température/basse tension doivent encore être réalisés. De cette manière, il devrait être possible de discerner les effets liés à la sollicitation électrique de ceux liés à la température de la jonction.

Dernières innovations technologiques

La même méthodologie de test doit également être appliquée aux nouvelles cellules TA-MRAM intégrant des barrières thermiques. En effet, en raison du mode d'écriture assisté thermiquement dans les cellules TA-MRAM, un contrôle rigoureux de la température de la jonction et de la cinétique de chauffage est nécessaire. Ces deux paramètres sont étroitement liés aux dissipations de chaleur entre la nanostructure magnétique et le niveau CMOS. Ce problème peut être résolu en introduisant, de part et d'autre de la jonction magnétique tunnel, des barrières thermiques formées d'un matériau présentant à la fois une faible conductivité thermique et une faible résistivité électrique. Cette approche, actuellement à l'étude dans le projet européen TIMI mentionné précédemment, permet (i) de concentrer le flux de chaleur à la seule région de la jonction, (ii) de réduire significativement la puissance consommée pendant un cycle d'écriture et (iii) de limiter les effets perturbateurs sur les cellules adjacentes. Les barrières thermiques actuellement utilisées sont à base de l'alliage $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (ou GST) connu pour son utilisation dans les mémoires PCM. D'autres matériaux tels que des siliciures nitrurés sont actuellement à l'étude afin d'être intégrés dans les cellules TA-MRAM.

3. Mécanismes de commutation de l'oxyde de nickel

3.1. Comparaison des techniques d'obtention de l'oxyde de nickel

Parmi les technologies émergentes, les mémoires OxRRAM (Oxide Resistive RAM), basées sur la propriété d'un oxyde (NiO , TiO_2 , FeO_x ...) à présenter deux états de résistance distincts, possèdent de nombreux avantages. En effet, les premiers résultats obtenus sur les mémoires OxRRAM semblent très prometteurs avec, par exemple, des temps de commutation inférieurs à 10 ns [Ignatiev, 2006] et une bonne cyclabilité [Baek, 2005]. Cependant, comparativement aux autres technologies émergentes, les mémoires OxRRAM n'ont pas atteint leur stade de maturité et requièrent encore des efforts de recherche & développement conséquents.

Parmi les oxydes de métaux de transition utilisés, l'oxyde de nickel NiO fait figure de référence et, dans la majeure partie des cas, est déposé par pulvérisation cathodique. Même si les couches déposées sont homogènes et les interfaces avec les électrodes peu rugueuses, cette

technique de dépôt nécessite une gravure de l'empilement électrode/oxyde susceptible d'induire des défauts sur les bords des motifs, ceci limitant la réduction de taille de l'élément mémoire. Afin de lever ce verrou technologique, une nouvelle méthode d'obtention de l'oxyde de nickel, basée sur l'oxydation thermique d'une couche de nickel, a été proposée et évaluée dans cette thèse.

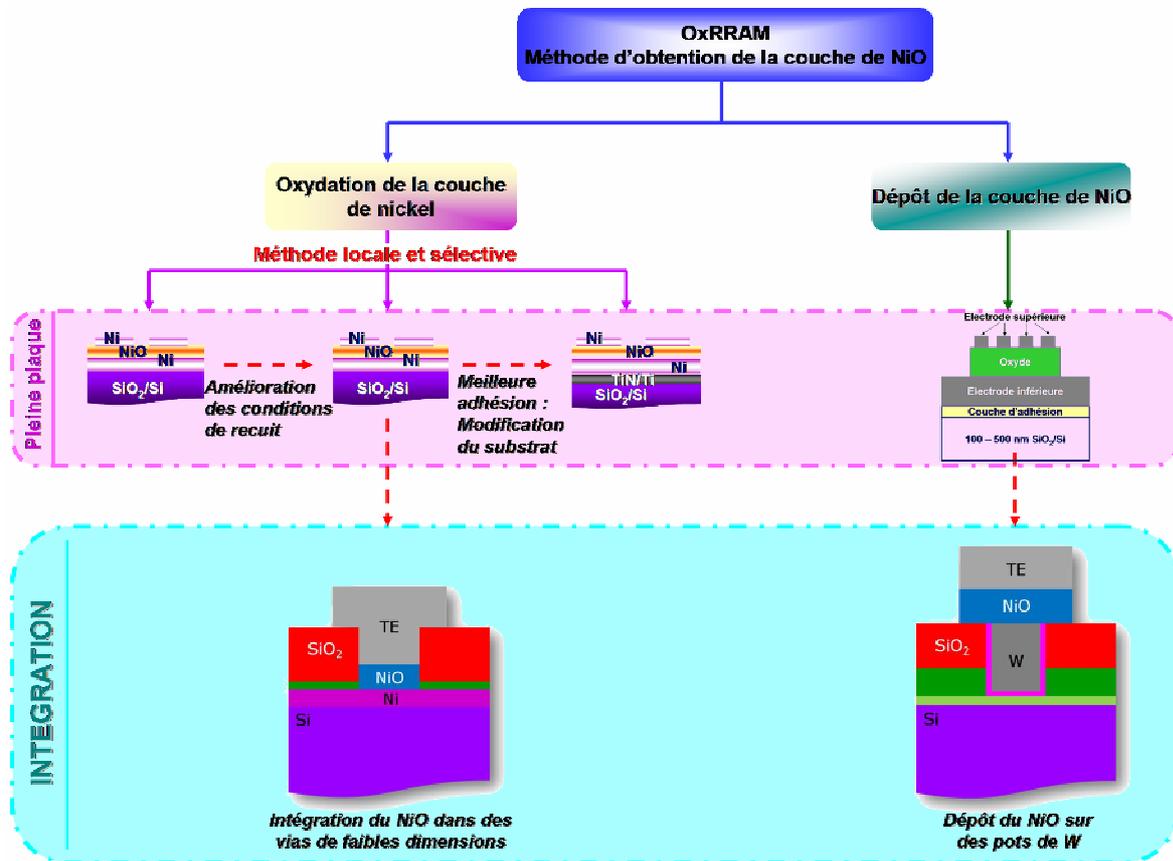


Figure 14: Optimisation des méthodes d'obtention de la couche d'oxyde de nickel sur des échantillons pleine plaque en vue de son intégration dans des structures de faibles dimensions.

Optimisation des étapes technologiques sur des couches "pleine plaque"

Afin d'évaluer la pertinence de cette méthode d'obtention de l'oxyde de nickel, une étude a été menée sur les condensateurs élémentaires Ni/NiO/Ni, dans le chapitre 2 de la partie B de ce manuscrit. Celle-ci a permis de démontrer la faisabilité de structures Métal/Oxyde Résistif/Métal à base de NiO obtenu par l'oxydation partielle et contrôlée d'un film de nickel en utilisant un recuit thermique rapide. En optimisant les conditions d'oxydation (température, temps et atmosphère oxydante), les performances électriques des empilements ont été progressivement améliorées. Les premières caractéristiques courant-tension ont révélé un comportement de type "fusible", aucune commutation réversible n'ayant été observée. Des expériences de diffraction de rayons X *in situ* à haute température ont mis en évidence la compétition entre deux mécanismes apparaissant lors de l'étape d'oxydation : la recristallisation

de la couche de nickel et son oxydation durant le traitement thermique sous atmosphère oxydante. Ceci a permis de préconiser un recuit préalable sous vide de 10 minutes à 500°C afin de stabiliser la microstructure de la couche de nickel avant son oxydation. Par la suite, afin de résoudre les problèmes d'irréversibilité de commutation et de délamination observés sur les empilements NiO/Ni/SiO₂, une couche d'adhésion de TiN/Ti a été insérée entre les films de Ni et SiO₂. Deux méthodes ont été utilisées pour déposer ces couches d'adhésion : la première consistait à déposer les couches de TiN et Ti par IMP (Ion Metal Plasma) ; la seconde à déposer tout d'abord une couche de Ti par IMP puis un film de TiN par MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition). Les caractérisations électriques ont montré que seules les couches d'oxyde de nickel obtenues à partir d'un empilement Ni/TiN(IMP)/Ti(IMP)/SiO₂ présentent des commutations réversibles. Ces comportements électriques variables ont été expliqués par des différences microstructurales (couche de Ni fortement texturée, cinétique d'oxydation lente, taille des grains de Ni importante dans le cas des empilements Ni/TiN(MOCVD)/Ti(IMP)/SiO₂).

Une analyse approfondie du comportement électrique a été effectuée sur les empilements Ni/TiN(IMP)/Ti(IMP)/SiO₂ puisqu'aucune commutation réversible n'a été observée pour le second type d'échantillons. L'étude menée sur l'influence du temps d'oxydation a mis en évidence que les meilleures performances électriques (fenêtre de discrimination entre les états de faible et forte résistances, cyclabilité, tensions de programmation) sont obtenues pour les échantillons oxydés pendant 20 minutes à 400°C sous oxygène pur.

L'optimisation des étapes technologiques a donc permis d'obtenir des structures présentant des commutations réversibles et de bonnes performances électriques. Il s'est avéré néanmoins important de comparer ces caractéristiques à celles obtenues sur des couches de NiO élaborées par une voie de dépôt.

Comparaison des techniques d'obtention de l'oxyde de nickel

Afin d'évaluer l'apport de la voie d'oxydation par rapport aux techniques de dépôt habituellement utilisées, les performances électriques de structures MRM (Métal/Oxyde Résistif/Métal) à base d'oxyde de nickel déposé par e-beam ou EBPVD (Electron Beam Physical Vapor Deposition) ont été évaluées (coll. MDM, Italie). Des caractérisations électriques associées à des analyses microstructurales ont été menées : le Tableau B-2-5 compare les caractéristiques électriques de deux oxydes de nickel recouvert d'une électrode supérieure de 315 µm de diamètre.

Synthèse générale

Obtention du NiO	Etat initial	Type de commutation	Etape d'électroforming	V _{set} (V)	V _{reset} (V)	Endurance	Fenêtre mémoire	Rétention
Dépôt par e-beam	OFF	Bipolaire	Oui (V _{forming} > 7 V)	3,7	2,5	40 cycles	38	<2,15×10 ⁵ s (état ON)
Oxydation	ON	Unipolaire et bipolaire	Non	-0,8	0,8	34 cycles	3,2	> 10 ⁵ s

Tableau 2 : Comparaison des caractéristiques électriques de couches de NiO déposées ou obtenues par oxydation d'une couche de nickel.

Ces tests ont mis en évidence des différences notables de comportement électrique. Les principaux résultats sont les suivants :

- La couche de NiO obtenue par oxydation possède l'avantage d'être initialement dans l'état de faible résistance sans étape d'électroforming nécessaire pour la voie par dépôt.
- Les couches de NiO obtenues par oxydation présentent à la fois un comportement unipolaire et bipolaire avec des tensions de commutation faibles (< |±1 V|).
- Les niveaux de courant dans les états de faible et de forte résistance sont plus faibles pour les empilements à base de NiO déposé avec une fenêtre de discrimination plus large. Cependant, il est possible d'améliorer ces caractéristiques pour l'oxyde de nickel obtenu par oxydation en diminuant la surface de l'électrode supérieure avec une diminution significative du niveau de courant dans l'état OFF. Cette tendance est prometteuse si l'on considère la nécessité de réduction de taille des éléments de mémorisation.
- Pour une même surface d'électrode supérieure, la discrimination entre les états de faible et forte résistances est meilleure dans le cas d'empilements à base de NiO déposé.
- Les tests de rétention ont mis en évidence un changement d'état après 4 heures pour les empilements à base de NiO déposé. En revanche, pour les échantillons obtenus par oxydation, aucun changement d'état n'a été observé après 10⁵ secondes.

Au-delà des considérations sur les performances électriques, la voie d'oxydation est une méthode locale et sélective. En effet, en maîtrisant les conditions thermodynamiques et la microstructure initiale de la couche de nickel, il semble possible de limiter spatialement l'oxyde formé et d'en contrôler son épaisseur. D'autre part, cette méthode ne nécessite pas d'étape de gravure de la couche d'oxyde qui peut engendrer des défauts sur les bords des motifs et entraîner l'apparition de courants de fuite importants. Ainsi, en raison des performances électriques attractives des éléments de mémorisation formés et de ses potentialités de "transférabilité" à des structures de faibles dimensions, la méthode d'obtention du NiO par oxydation d'une couche de nickel a été poursuivie en vue de son intégration dans des vias d'une centaine de nm de diamètre.

Intégration de l'oxyde de nickel dans des structures de faibles dimensions

En s'appuyant sur les études menées sur les condensateurs élémentaires, des réseaux de vias de diamètre variant de 150 à 300 nm et intégrant une couche de NiO obtenue par oxydation ont été développés. Une approche expérimentale "multi-échelles" a été développée afin de caractériser les propriétés microstructurales de l'oxyde de nickel formé sélectivement à la base des vias. Tout d'abord, des expériences de diffraction de rayons X sur source synchrotron ont été menées sur des réseaux de vias avant oxydation :

- Les diagrammes de diffraction 2D, enregistrés sur la ligne microfaisceau ID11 à l'ESRF, ont mis en évidence une texture plus forte du nickel déposé sur une couche de TiN(MOCVD). En effet, les diagrammes de diffraction présentaient des anneaux de Debye discontinus contrairement à ceux observés pour la couche de nickel déposée sur l'empilement TiN(IMP)/Ti(IMP) qui étaient pratiquement continus (réflexions $(111)_{\text{Ni}}$ et $(200)_{\text{Ni}}$).
- Cette différence de texture a été confirmée par les analyses effectuées sur la ligne BM2 à l'ESRF mettant en évidence la présence de franges de Laue sur la réflexion $(111)_{\text{Ni}}$ du nickel déposé sur une couche de TiN(MOCVD) contrairement au film de Ni déposé sur TiN(IMP). Ces observations permettent de confirmer que le nickel déposé sur TiN(MOCVD) est fortement texturé dans la direction [111]. L'observation de nombreuses franges de Laue sur un domaine angulaire assez étendu a permis de conclure à une bonne homogénéité en épaisseur de la couche de nickel et une faible rugosité d'interface.

A l'instar de la méthodologie développée sur les condensateurs élémentaires, des caractéristiques courant-tension ont été mesurées sur des réseaux de vias oxydés par recuit thermique rapide sous oxygène pur à 500°C durant 3 minutes. Ces caractéristiques ont mis en évidence des commutations réversibles entre les états de faible et forte résistances sur les empilements comprenant un film de nickel déposé sur une couche de TiN(IMP). En revanche, sur l'échantillon à base de TiN(MOCVD), aucune commutation n'a été observée, la structure restant dans l'état de faible résistance quelle que soit la tension appliquée. Afin de comprendre cette différence de comportement électrique, des expériences de diffraction de rayons X *in situ* à haute température ont été menées sur la ligne synchrotron BM2 à l'ESRF. Celles-ci ont permis d'appréhender la cinétique d'oxydation du nickel déposé sur les deux types de substrats et d'analyser la microstructure de l'oxyde de nickel et du nickel après oxydation. Les principaux résultats sont les suivants :

- Pour les deux types de substrat, la formation de l'oxyde de nickel était accompagnée d'une consommation de la couche de nickel avec une diminution de l'intensité des raies $(111)_{Ni}$ et $(200)_{Ni}$.
- Le traitement thermique *in situ* sous vide primaire a induit des modifications microstructurales dans l'empilement qui se manifestaient par l'apparition de nouvelles raies de diffraction pouvant être attribuées à un oxyde de titane formé à partir des couches TiN/Ti. Cette oxydation pourrait s'expliquer par les mauvaises conditions de vide ne permettant pas d'éviter une oxydation partielle. Une autre hypothèse, telle que la diffusion de titane vers la partie supérieure des vias peut également être envisagée.
- Dans le cas du Ni déposé sur une couche de TiN(MOCVD), les différences d'évolution des raies $(111)_{NiO}$ et $(200)_{NiO}$ semblent indiquer que la croissance de l'oxyde dans la direction $[111]_{NiO}$ est plus rapide que dans la direction $[200]_{NiO}$.
- Pour les deux types de substrats, l'évolution dans le temps de la taille des cristallites D de NiO a pu être ajustée par un modèle de type JMAK et les paramètres n, k et D_{∞} ont été extraits. Le taux de croissance k ainsi que la taille finale des cristallites sont supérieurs dans le cas du NiO obtenu à partir de l'oxydation de Ni déposé sur une couche de TiN(IMP). Cependant, il est difficile d'affirmer que la cinétique d'oxydation et la croissance des cristallites de NiO sont plus rapides dans ce cas car les expériences de diffraction, et par conséquent l'oxydation, n'ont pas été effectuées à la même température.

Ces expériences de diffraction de rayons X ont été complétées par des analyses de microscopie électronique en transmission sur les empilements après l'oxydation effectuée sur la ligne BM2. Il s'est avéré que les conditions d'oxydation (temps et température) utilisées lors de ces expériences de diffraction étaient excessives. En effet, l'oxyde de nickel ne s'est pas seulement formé dans le via mais a également débordé du via. Par ailleurs, les analyses MET ont mis en évidence une rupture de la couche de nickel qui ont entraîné une consommation et une fragilisation de la couche de Ni. Ainsi, dans la continuité de l'approche développée sur les couches de nickel déposée en pleine plaque, des traitements thermiques rapides ont été utilisés pour fabriquer des éléments de mémorisation viables. Des analyses par microscopie électronique en transmission ont permis de mettre en évidence plusieurs points importants :

- Les traitements thermiques rapides s'avèrent être un moyen efficace de contrôler l'oxydation du nickel et éviter la formation de phases parasites liée à la réactivité des différentes couches entre elles.

- La maîtrise des conditions d'oxydation (température, temps et atmosphère oxydante) permet de contrôler l'épaisseur d'oxyde formé.
- Dans le cas des couches de Ni déposées sur TiN(MOCVD), ces observations microstructurales ont permis d'expliquer le comportement électrique des réseaux de vias. De nombreux vias n'étant pas oxydés, les électrodes supérieures et inférieures sont alors en contact provoquant des court-circuits, ceci expliquant, à la fois, l'état de faible résistance persistant et l'absence de commutations de résistance.

Compte tenu de l'absence de commutation réversible des couches de NiO obtenues par oxydation du Ni déposé sur une couche de TiN(MOCVD), seules les performances électriques ont été évaluées sur des réseaux de vias dont le film de Ni a été déposé sur une couche de TiN(IMP). Les principaux résultats sont les suivants :

- Les structures sont initialement dans l'état de faible résistance sans étape d'électroforming.
- Le double comportement unipolaire et bipolaire a été à nouveau démontré.
- La conduction dans l'état OFF est fortement dominée par la surface de l'électrode supérieure alors que celle dans l'état ON est localisée sur des régions beaucoup plus petites que la surface totale de l'électrode supérieure.
- La discrimination entre les états de résistance est améliorée avec la réduction du diamètre des vias. Cette caractéristique est en faveur de la réduction de taille des dispositifs.
- Les mesures en température révèlent que l'état ON peut être considéré comme métallique alors que l'oxyde de nickel présente un comportement de type semi-conducteur dans l'état de forte résistance.
- Lors des tests de rétention aucun changement d'état n'a été observé après 10^5 secondes et ce quel que soit l'état dans lequel la structure était initialement programmée.

Comparaison des techniques d'obtention de l'oxyde de nickel dans des structures intégrées

Comme dans le cas des condensateurs élémentaires, afin d'évaluer l'apport de la voie d'oxydation par rapport aux techniques de dépôt, les performances électriques de structures à base d'oxyde de nickel déposé, développés dans le cadre du projet européen EMMA ("Emerging Materials for Mass-storage Architectures", FP6 IST, no. 33751), ont été évaluées. Ces empilements étaient constitués d'un plot de tungstène utilisé comme électrode inférieure sur laquelle était déposée une couche d'oxyde de nickel (Figure 4a). Les couches d'oxyde de nickel

ont été déposées par e-beam ou par ALD (Atomic Layer Deposition). Le film de NiO était ensuite recouvert d'une électrode supérieure, l'ensemble électrode supérieure/NiO étant ensuite gravé.

Le Tableau 2 compare les caractéristiques électriques et microstructurales d'empilements formés d'une couche de NiO obtenue soit par dépôt soit par oxydation thermique (Figure 4b). Ainsi, les deux méthodes d'obtention de l'oxyde de nickel peuvent facilement être comparées. A l'instar des condensateurs élémentaires, la couche de NiO déposée nécessite une étape d'électroforming contrairement aux films obtenus par oxydation. De plus, la différence importante entre les deux méthodes d'obtention de l'oxyde de nickel réside dans la nature de la commutation. En effet, les couches déposées présentent un comportement unipolaire contrairement aux couches obtenues par oxydation qui présentent, à la fois, un comportement unipolaire et bipolaire avec des tensions de commutation faibles. Dans le paragraphe suivant, nous allons tenter d'identifier les mécanismes responsables de ces commutations afin de comprendre les différences de comportement entre ces deux oxydes.

Pour les deux types d'empilement, deux points limitants apparaissent : le niveau de courant élevé dans l'état de faible résistance et l'endurance limitée. En effet, le courant dans l'état ON reste de l'ordre de quelques milliampères, valeurs trop élevées par rapport aux spécifications. Concernant l'endurance, il est impératif d'améliorer les performances afin de pouvoir rivaliser avec les technologies mémoires actuelles.

Au niveau de la microstructure des couches, la méthode de dépôt présente un certain nombre d'avantages, notamment, l'obtention de couches de NiO uniformes et d'épaisseurs maîtrisées. En effet, des observations MET des empilements ont démontré l'uniformité des couches de NiO déposées contrairement aux couches de NiO obtenues par oxydation qui présentent des interfaces rugueuses et mal définies. Toutefois, la méthode de dépôt présente également des inconvénients : cette voie requiert la gravure de la couche d'oxyde qui peut engendrer des défauts sur les bords des motifs et dégrader les performances électriques. De plus, en termes de réduction de taille, l'étape de gravure pourrait être un frein à la miniaturisation et il serait alors impossible d'envisager l'utilisation de cette technique pour le développement de structures mémoires de très faibles dimensions. En revanche, par la voie d'oxydation, un pas supplémentaire vers l'intégration ultime a déjà été franchi puisqu'un nouveau type de masque a été développé à l'IMEC, celui-ci ayant permis de démontrer la commutation d'un via unique de 90 voire même de 50 nm de diamètre. Par ailleurs, le double comportement unipolaire/bipolaire offre une flexibilité supplémentaire au niveau de l'architecture mémoire.

L'ensemble de ce travail a fait l'objet d'un brevet US publié le 18 juin 2009 [Courtade, 2009].

Synthèse générale

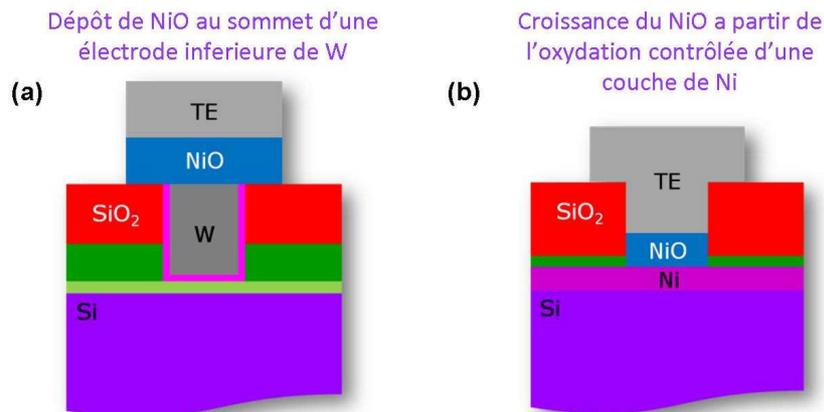


Figure 15 : Comparaison des deux voies d'intégration de l'oxyde de nickel dans des structures de faible dimension : (a) dépôt de NiO au sommet d'un plot de tungstène ; (b) oxydation localisée d'une couche de nickel située à la base d'un via ouvert dans SiO₂.

	Voie de dépôt* (Figure 4a)	Voie d'oxydation (Figure 4b)
Etat initial	OFF	ON
Type de commutation	Unipolaire	Unipolaire et bipolaire
Etape d'électroforming	Oui	Non
Discrimination des états de résistance	De 10 ² à 10 ⁶	7
Niveaux de courants moyens	$I_{ON} \approx 1 \text{ mA}$ $I_{OFF} \approx 10 \text{ }\mu\text{A}$	$I_{ON} \approx 5 \text{ mA}$ $I_{OFF} = 100 \text{ }\mu\text{A}$
Tensions de commutation	Unipolaire : $V_{set} = 1,5 \text{ V}$ $V_{reset} = 0,9 \text{ V}$ Bipolaire : N/A	Unipolaire : $V_{set} = 1,2 \text{ V}$ $V_{reset} = 0,4 \text{ V}$ Bipolaire : $V_{set/reset} = \pm 0,8 \text{ V} $
Rétention	>10 ⁶ s	>10 ⁵ s
Cyclabilité	> 200 set/200 reset	120 cycles
Concentration en oxygène dans la couche de NiO	Homogène	Gradient
Mécanisme de commutation	<p>Formation / Rupture</p>	<p>Lacunes d'oxygène ou porteurs de charges</p>

Tableau 2 : Comparaison des méthodes d'obtention de la couche d'oxyde de nickel (performances électriques, mécanisme de commutation...). * Résultats obtenus dans le cadre du contrat postdoctoral de Carine Dumas (projet EMMA).

3.2. Identification des mécanismes de commutation

Comme nous venons de le voir, la voie de dépôt permet d'obtenir des couches d'oxyde de nickel homogènes, d'épaisseurs contrôlées et de stœchiométrie en oxygène uniforme. En revanche, dans les empilements constitués d'une couche de NiO obtenue par oxydation thermique, les interfaces sont rugueuses, mal définies et un gradient d'oxygène a été mis en évidence au sein de la couche de NiO (analyses SIMS). Ces différences microstructurales peuvent être à l'origine des comportements de commutation observés dans chaque type de structures. Des mécanismes de type filamentaire ou interfacial ont été proposés afin d'expliquer les différents comportements observés.

Le premier mécanisme pouvant expliquer le phénomène de commutation de résistance est basé sur la formation et la rupture de chemins de conduction appelés aussi filaments au sein d'une matrice isolante (Tableau 2). Les observations effectuées sur les couches d'oxyde déposées sont plutôt en faveur de ce type de mécanisme. En effet, de manière générale pour ce type de comportement, la couche d'oxyde est initialement dans un état très résistif et une étape d'électroforming nécessitant l'application d'une tension élevée permet de faire commuter la structure dans un état de faible résistance. Durant cette étape, des filaments conducteurs se développent au sein de l'oxyde entre l'électrode supérieure et l'électrode inférieure à la suite de claquages diélectriques se manifestant expérimentalement par une diminution de la résistance. Le principe est le même lors de l'opération de programmation ("set"), *i.e.* passage de forte à faible résistance, pendant laquelle les filaments se reforment permettant ainsi au courant de circuler. Lors de l'opération d'effacement ("reset"), *i.e.* passage de faible à forte résistance, la diminution brutale du courant est attribuée à la dissolution des filaments conducteurs assistée thermiquement. Ceci s'appuie sur un modèle de chauffage par effet Joule contrôlant l'opération d'effacement [Russo, 2007 ; Cagli, 2008 ; Russo, 2009]. Russo *et al.* ont montré que l'énergie d'activation de la dissolution des filaments ($E_a \approx 1,1$ eV) est proche de celle caractéristique de la diffusion des lacunes d'oxygène dans l'oxyde de nickel [Russo, 2009 ; Karakasidis, 1997]. Cela pourrait suggérer que les filaments conducteurs présentent une forte concentration de lacunes d'oxygène, celles-ci améliorant la conduction électrique et thermique locale et diffusant facilement à haute température durant l'opération d'effacement. Bien qu'il soit difficile de déterminer la nature physique des entités responsables de la conduction et de la dissolution des filaments (*i.e.* lacunes d'oxygène, impuretés provenant des électrodes métalliques, autres défauts...), Russo *et al.* proposent que la diffusion de défauts/impuretés soit la force motrice de la rupture des filaments.

Le second mécanisme proposé pour expliquer la commutation s'appuie sur la présence de lacunes d'oxygène ou de porteurs de charges à l'interface entre l'oxyde et les électrodes métalliques. Les analyses ToF-SIMS effectuées sur les couches obtenues par oxydation thermique ont révélé le passage d'un oxyde stoechiométrique à un oxyde déficient en oxygène lorsqu'on se rapproche de l'électrode inférieure en nickel. Ainsi la migration de lacunes d'oxygène peut être à l'origine de la commutation de résistance impliquant des effets d'interface. Ce mécanisme de commutation est fréquemment relié à un comportement de commutation bipolaire observé notamment dans les oxydes de type pérovskite [Baikalov, 2003] ou TiO_2 intégré dans les Memristors [Strukov, 2008]. Un grand nombre de modèles a été proposé afin d'expliquer la commutation de résistance impliquant des effets d'interface : la migration électrochimique de lacunes d'oxygène [Chen, 2005 ; Yoshida, 2008], le piégeage de charges (électrons ou trous) [Sawa, 2005], la transition de Mott induite par des porteurs de charge injectés aux interfaces [Rosenberg, 2006].

Récemment, Kang *et al.* ont proposé un "modèle unifié" basé sur le déplacement d'électrons le long de filaments conducteurs formés par des lacunes d'oxygène [Kang, 2008 ; Xu, 2008]. Ce mécanisme s'appuie, à la fois, sur des effets d'interface et sur la présence de filaments conducteurs au sein de la couche d'oxyde. Comme dans le cas des structures à base d'oxyde de nickel obtenu par oxydation thermique, des commutations bipolaires et unipolaires ont été observées sur les échantillons étudiés par Kang *et al.* La Figure 5a propose une illustration du modèle permettant d'expliquer ce type de comportement. La formation et la rupture des filaments conducteurs sont attribuées à la présence de lacunes d'oxygène [Gao, 2008]. Dans le modèle proposé, l'opération de programmation ("set") est semblable à des claquages diélectriques qui permettent de générer et faire migrer des lacunes d'oxygène qui constituent les filaments conducteurs. L'opération d'effacement, quant à elle, est due à la recombinaison de lacunes d'oxygène déficientes en électrons V_{O}^+ avec les ions O^{2-} . Pour des tensions faibles, inférieures à V_{reset} , les lacunes d'oxygène V_{O} occupées par des électrons sont électriquement neutres (Figure 5b). Les ions oxygène pouvant se déplacer se situent alors à l'interface entre l'électrode et la couche d'oxyde. Quand la tension atteint V_{reset} , les lacunes d'oxygène V_{O} situées près de la cathode perdent leurs électrons faiblement liés et deviennent alors des lacunes déficientes en électrons V_{O}^+ (Figure 5c). La recombinaison entre V_{O}^+ et O^{2-} peut alors avoir lieu facilement ; la structure se trouve alors dans l'état de forte résistance. Dans ce modèle, les défaillances observées après plusieurs cycles sont expliquées par une quantité insuffisante d'ions O^{2-} .

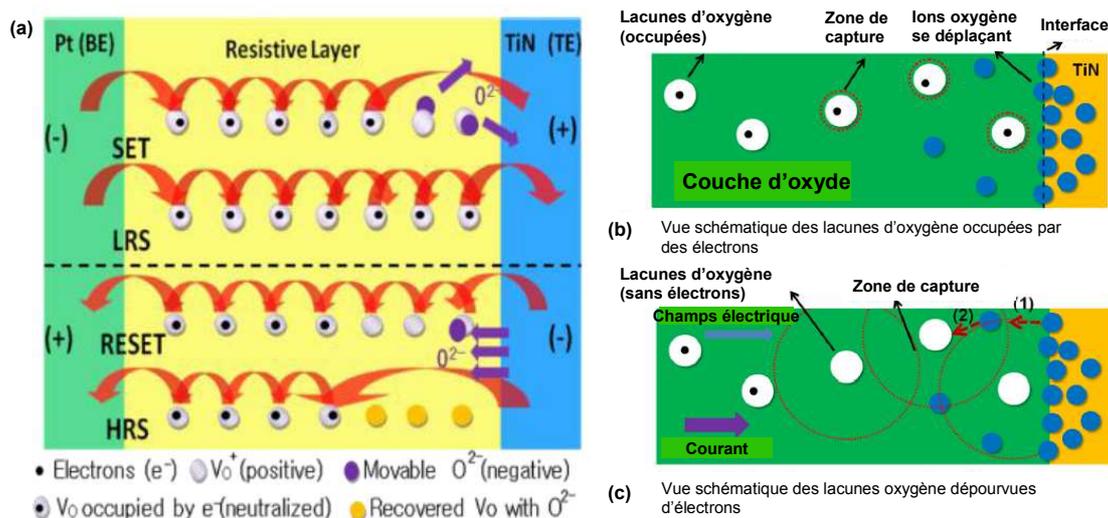


Figure 16 : Vue schématique du modèle proposé par Kang *et al.* basé sur le déplacement d'électrons le long de filaments conducteurs formés par des lacunes d'oxygène [Kang, 2008 ; Xu, 2008 ; Gao, 2008].

Un autre mécanisme a été proposé par Inoue *et al.* afin d'expliquer la coexistence de commutations bipolaire et unipolaire observées dans des structures intégrant des oxydes tels que Fe_2O_3 , NiO ou CoO [Inoue, 2008]. Cette caractéristique est qualifiée par les auteurs de comportement "non polaire". Inoue *et al.* ont proposé un modèle basé sur un "robinet" ("faucet") de charges aux interfaces entre l'oxyde et les électrodes. Dans ce modèle, l'oxyde devient localement conducteur du fait de la présence de nombreux filaments formés après l'étape d'électroforming. Ainsi, le courant total circulant dans l'oxyde pourrait être contrôlé par le robinet situé à l'une ou l'autre des interfaces fortement résistives. L'aire du robinet doit être bien plus faible que la surface totale de l'électrode et la résistance dans l'état ON, dans lequel le courant circule depuis un robinet ouvert, est pratiquement indépendant de la surface. Dans l'état OFF, le courant circule de manière homogène au travers de l'interface fortement résistive.

Comme nous venons de le voir, la méthode d'obtention de l'oxyde de nickel (dépôt ou oxydation thermique) a une influence forte sur le comportement de commutation (exclusivement unipolaire ou unipolaire/bipolaire). Les différents modèles rappelés dans ce paragraphe associent, pour la plupart, les commutations unipolaires observées dans les couches de NiO déposées à des mécanismes de type filamentaire. Dans le cas des films de NiO obtenus par oxydation, les commutations bipolaires peuvent être expliquées par des effets d'interface. Cependant, la coexistence de commutations bipolaire et unipolaire pour ces couches de NiO permet d'envisager un mécanisme s'appuyant à la fois sur des effets d'interface (via la migration de lacunes d'oxygène) et sur la présence de filaments conducteurs. Dans tous les cas, le gradient de

concentration en oxygène au sein de la couche de NiO_x semble être une caractéristique importante expliquant, à la fois, l'état initial de faible résistance (*i.e.* absence d'électroforming) et la coexistence des deux types de commutations.

4. OxRRAM versus MRAM

Ce manuscrit de thèse a présenté une contribution à l'étude de deux concepts reposant sur la discrimination de deux états de résistance : les mémoires MRAM et OxRRAM. Le rapport ERD (Emerging Research Devices) de l'ITRS 2007 a déjà comparé les performances de chaque type de mémoire en termes de compatibilité avec la technologie CMOS, d'aptitude à la réduction de taille, de fiabilité..., chaque spécification étant évaluée sur une échelle de 0 à 3 (Figure 6). Le potentiel total a été évalué à plus de 16 pour les mémoires intégrant un oxyde résistif OxRRAM et à moins de 14 pour les mémoires MRAM. Cette différence provient essentiellement de la difficulté à réduire les dimensions des cellules MRAM, dans leur configuration conventionnelle, au-delà du nœud 90 nm. En revanche, certaines innovations en termes de mécanisme d'écriture, telles que la technologie TA-MRAM étudiée dans cette thèse, devraient permettre une extension vers des technologies CMOS plus agressives.

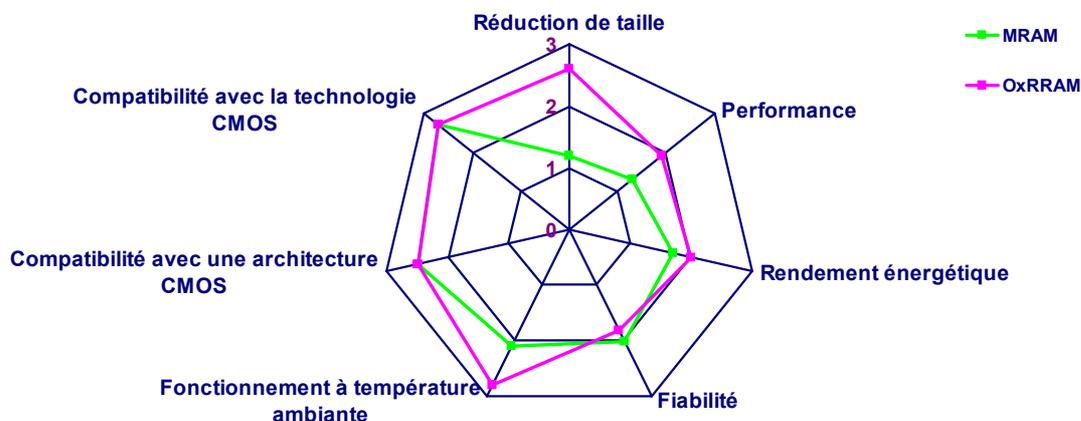


Figure 6 : Comparaison du potentiel des technologies mémoires OxRRAM et MRAM [ITRS 2007, rapport ERD, Emerging Research Devices].

Comme nous avons pu le voir dans ce manuscrit de thèse, les mémoires OxRRAM n'ont pas encore atteint le degré de maturité des mémoires MRAM. En effet, contrairement à ces dernières qui sont déjà en production (*e.g.* Everspin), les mémoires OxRRAM sont encore dans une phase de recherche & développement qui s'est considérablement intensifiée ces cinq dernières années. Ainsi, alors que les problématiques actuelles des mémoires MRAM sont tournées vers l'analyse de la fiabilité des jonctions magnétiques tunnel, les études menées sur les

mémoires OxRRAM sont axées sur le développement de nouvelles solutions technologiques (méthodes d'obtention de l'oxyde, procédés de gravure, architectures du point mémoire...) et sur la compréhension des mécanismes physiques de programmation.

Bien que ces deux types de technologies mémoires soient classés dans la même catégorie (*i.e.* mémoire à commutation de résistance) de nombreuses différences les distinguent très nettement. En effet, le terme générique de "commutation de résistance" dépend très directement de la nature et de la propriété fondamentale du matériau fonctionnel intégré dans l'élément de mémorisation. Ainsi chacune de ces technologies fait appel à un mécanisme physique de commutation qui lui est propre. Mais malgré ces différences fondamentales, est-il possible d'envisager une convergence de ces deux technologies mémoires... ?

Une piste possible...

Cette convergence pourrait naître d'une évidence expérimentale révélée lors des tests de claquage des jonctions magnétiques tunnel à base de MgO présentés dans la partie A de ce manuscrit. En effet, ponctuellement, lors de l'application de rampes de tension, certaines caractéristiques $I(V)$ de jonctions magnétiques tunnel présentaient une chute de courant d'environ une décade pour des tensions comprises typiquement entre 0,5 et 1 V (Figure 7). Ce comportement, opposé à celui attendu lors d'un claquage diélectrique, peut être interprété en termes de commutation depuis un état de faible résistance vers un état de plus forte résistance.

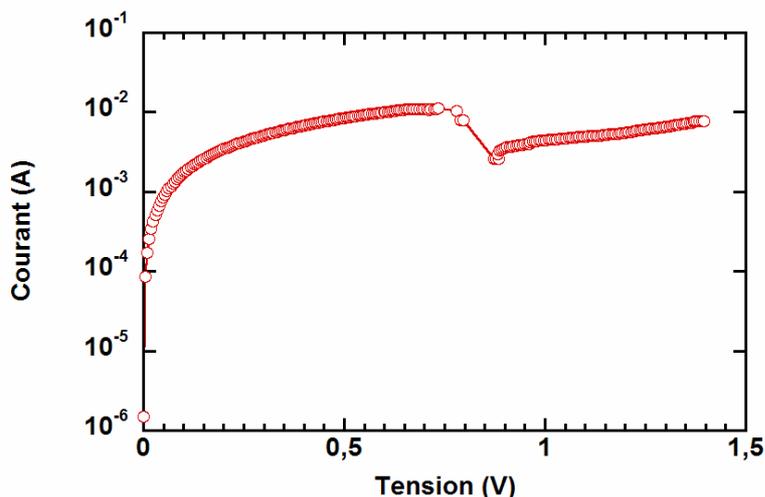


Figure 7 : Caractéristique courant-tension mesurée sur une jonction magnétique tunnel CoFeB/MgO/CoFeB et présentant une anomalie autour de 0,7 V. Caractéristique mesurée par Corinne Bestory dans le cadre de son contrat postdoctoral (projet TIMI).

Cette mise en évidence expérimentale n'est pas complètement originale puisque, à l'instar de l'oxyde de nickel, des phénomènes de commutation de résistance ont déjà été rapportés dans

l'oxyde de magnésium MgO [Jeong, 2006], en particulier lorsqu'il est intégré au sein de jonctions magnétiques tunnel CoFeB/MgO/CoFeB [Yoshida, 2008 ; Teixeira, 2009] ou Fe/Cr/MgO/Fe [Halley, 2008]. Comme cela a été discuté précédemment dans le cas des oxydes à commutation de résistance "classiques" (*i.e.* NiO, TiO₂, Cu₂O...), le rôle des lacunes d'oxygène est à nouveau invoqué pour expliquer le changement résistif observé dans les jonctions magnétiques tunnel (hors renversement d'aimantation). Sous l'influence du champ électrique bipolaire, la migration des lacunes d'oxygène pourrait être responsable de la formation/dissolution réversibles de "points chauds" au sein de l'oxyde tunnel [Halley, 2008]. Un autre type d'explication a été proposé par Meyer *et al.* [Meyer, 2009] dans des empilements TE/TO/CMO/BE intégrant un oxyde tunnel (TE = Top Electrode ; TO = Tunnel Oxide ; CMO = Conductive Metal Oxide ; BE = Bottom Electrode). Dans ces structures dédiées aux mémoires CMO_xTM (Unity Semiconductor), le changement de résistance est attribué à un échange d'ions O²⁻ entre l'oxyde métallique conducteur CMO et l'oxyde tunnel TO, la variation de stœchiométrie en oxygène induisant une modification de la hauteur de la barrière tunnel. Le courant tunnel, et par voie de conséquence l'effet mémoire, dépendent alors très directement de la distribution de lacunes d'oxygène au sein de l'oxyde tunnel.

Ces mécanismes basés sur la migration de lacunes d'oxygène pourraient tout à fait être proposés pour expliquer la commutation de résistance observée, parfois, dans les jonctions magnétiques étudiées dans cette thèse. Compte tenu du mode d'obtention de l'oxyde MgO, *i.e.* oxydation thermique d'une couche de magnésium métallique, on pourrait envisager qu'une variabilité du procédé d'oxydation induise localement une sous-stœchiométrie en oxygène de la couche de MgO. Sous l'influence de champ électrique appliqué lors du test de claquage, la migration des lacunes d'oxygène pourrait alors expliquer la formation de chemins conducteurs au sein de l'oxyde tunnel [Halley, 2008] et la chute de résistance observée (*cf.* Figure 7).

A plus long terme, s'il devient technologiquement possible d'exploiter cette double fonctionnalité des jonctions magnétiques tunnel (*i.e.* renversement d'aimantation et changement de résistance de l'oxyde tunnel), on pourrait envisager le développement de cellules mémoire à 4 états ou réaliser en même temps les blocs mémoire et les commutateurs constituant les circuits logiques programmables FPGA (Floating Programmable Gate Array) intégrant des éléments mémoires MRAM [Bruchon, 2006 ; Guillemenet, 2008a ; Guillemenet, 2008b].

Conclusion

Conclusion

Conclusion

La demande croissante de capacité de stockage de données dans les applications modernes conduit à un important effort de développement des nouvelles technologies de mémoires non volatiles. La technologie Flash reste la référence incontestée, quelle que soit son architecture (NAND ou NOR). Cependant, les problèmes de réduction de taille de cette technologie (limite de l'architecture NAND atteinte vers le nœud technologique 45 nm) incitent au développement de concepts mémoires innovants et à l'intégration de nouveaux matériaux. Ainsi, ces développements conduisent à une grande diversité de technologies mémoires, notamment les mémoires MRAM et OxRRAM étudiées dans cette thèse.

Dans la partie A de ce manuscrit, nous nous sommes intéressés à la fiabilité des mémoires magnétiques TA-MRAM, dont l'écriture est assistée thermiquement et autorisant une extension vers des nœuds technologiques plus agressifs. Une étude statistique de la fiabilité de jonctions magnétiques intégrant une barrière tunnel en AlO_x , puis en MgO a été menée. De nombreuses données ont été accumulées afin d'évaluer les performances en fiabilité des jonctions soumises à diverses sollicitations électriques. L'extraction de paramètres pertinents de cette quantité de données statistiques s'est appuyée sur une analyse de distributions de Weibull bien adaptées à la description comportementale de la défaillance de composants électroniques sous sollicitations externes. Ainsi, sur la base des résultats obtenus, un modèle prédictif de fiabilité a été proposé. Cependant, afin de séparer les effets liés aux sollicitations électriques et thermiques, une étude statistique à plus grande échelle s'avère nécessaire, notamment sur les nouveaux dispositifs intégrant des barrières thermiques.

De par leur compatibilité avec des nœuds technologiques sub-32 nm, les mémoires OxRRAM, étudiées dans la partie B de ce manuscrit, semblent extrêmement prometteuses. Un intérêt particulier a été porté sur le développement d'un nouvel élément de mémorisation à base de NiO et sur la compréhension des mécanismes physiques de programmation. Une solution technologique simple dans son mode de fabrication a été proposée et a permis d'aboutir à un empilement présentant des performances électriques conformes aux spécifications. Ce procédé étant facile à mettre en œuvre et les caractéristiques électriques des éléments de mémorisation étant à la hauteur des attentes, il a alors été possible d'envisager l'intégration de l'oxyde de nickel dans des structures de très faibles dimensions et de viser une réduction substantielle de la taille de la cellule mémoire. Cette dernière partie a fait l'objet d'un brevet US publié le 18 juin 2009.

Conclusion

Ce manuscrit de thèse a présenté une contribution à l'étude de deux concepts mémoires reposant sur la discrimination des deux états de résistance : les mémoires MRAM et OxRRAM. Bien que ces deux types de technologies mémoires soient classés dans la même catégorie, chacune d'elles fait appel à un mécanisme physique de commutation qui lui est propre. Mais malgré ces différences fondamentales, il est possible d'envisager une convergence de ces deux technologies mémoires. En effet, cette convergence pourrait naître d'une évidence expérimentale révélée lors des tests de claquage des jonctions magnétiques tunnel à base de MgO présentés dans la partie A de ce manuscrit. En effet, ponctuellement, lors de l'application de rampes de tension, certaines caractéristiques $I(V)$ de jonctions magnétiques tunnel présentaient une chute de courant d'environ une décade. Ce comportement, opposé à celui attendu lors d'un claquage diélectrique, peut être interprété en termes de commutation depuis un état de faible résistance vers un état de plus forte résistance. Cette mise en évidence expérimentale n'est pas complètement originale puisque, à l'instar de l'oxyde de nickel, des phénomènes de commutation de résistance ont déjà été rapportés dans l'oxyde de magnésium MgO intégré au sein de jonctions magnétiques tunnel. Ainsi, à plus long terme, s'il devient technologiquement possible d'exploiter cette double fonctionnalité des jonctions magnétiques tunnel (*i.e.* renversement d'aimantation et changement de résistance de l'oxyde tunnel), on pourrait envisager le développement de cellules mémoire à 4 états ou réaliser en même temps les blocs mémoire et les commutateurs constituant les circuits logiques programmables FPGA (Floating Programmable Gate Array) intégrant des éléments mémoires MRAM.

Bibliographie

Bibliographie

A

[Asamitsu, 1997] A. Asamitsu, Y. Tomioka, H. Kuwahara, Y. Tokura, "Current-switching of resistive states in colossal magnetoresistive oxides", *Nature*, vol. 388, p. 50, 1997.

B

[Baek, 2004] I.G. Baek, M.S. Lee, S. Seo, M.J. Lee, D.H. Seo, D.-S. Suh, J.C. Park, S.O. Park, H.S. Kim, I.K. Yoo, U-In Chung, J.T. Moon, "Highly Scalable Non-volatile Resistive Memory Using Simple Binary Oxide Driven by Asymmetric Unipolar Voltage Pulse", *Int. Electron Devices Meeting Tech. Dig.*, p. 587, 2004.

[Baek, 2005] I.G. Baek, D.C. Kim, M.J. Lee, H. -J. Kim, E.K. Yim, M.S. Lee, J.E. Lee, S.E. Ahn, J.C. Park, Y.K. Cha, S.O. Park, H.S. Kim, I.K. Yoo, U-In Chung, J.T. Moon, B.I. Ryu, "Multi-layer cross-point binary oxide resistive memory (OxRRAM) for post-NAND storage application", *Int. Electron Devices Meeting Tech. Dig.*, p. 750, 2005.

[Baibich, 1988] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, "Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 61, no. 21, p. 2472, 1988.

[Baikalov, 2003] A. Baikalov, Y.Q. Wang, B. Shen, B. Lorenz, S. Tsui, Y.Y. Sun, Y.Y. Xue, C.W. Chu, "Field-driven hysteretic and reversible resistive switch at the Ag-Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ interface", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, p. 957, 2003.

[Beaulieu, 1973] R. Beaulieu, "The detection of current filaments in VO₂ thin-film switches using the scanning electron microscope", *Solid-State Electronics*, vol. 16, no. 3, p. 428, 1973.

[Beck, 2000] A. Beck, J.G. Bednorz, Ch. Gerber, C. Rossel, D. Widmer. "Reproducible Switching Effect in Thin Oxide Films for Memory Applications", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, p. 139, 2000.

[Berkowitz, 1999] A.E. Berkowitz, K. Takano, "Exchange Anisotropy – A Review", *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 200, p. 552, 1999.

[Berry, 1968] L. Berry, J. Paidassi, *Mem. Sci. Rev. Metall.* LXV, vol. 9, p. 651, 1968.

[Billen, 2007] J. Billen, S. Steudel, R. Müller, J. Genoe, P. Heremans, "A comprehensive model for bipolar electrical switching of CuTCNQ memories", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 26, p. 263507, 2007.

[Bohr, 2006] M. Bohr, "Intel's Silicon R&D Pipeline", *Intel Developer Forum*, 2006.

[Bruchon, 2006] N. Bruchon, L. Torres, G. Sassatelli, G. Cambon, "New non-volatile FPGA concept using Magnetic Tunneling Junction", *IEEE Proc. of Computer Society Annual Symposium on VLSI*, p. 269, 2006.

[Bruyere, 1970] J.C. Bruyere, B.K. Chakraverty, "Switching and negative resistance in thin films of nickel oxide", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 16, p. 40-43, 197

C

- [Cagli, 2008] C. Cagli, D. Ielmini, F. Nardi, A.L. Lacaita, "Evidence for threshold switching in the set process of NiO-based RRAM and physical modeling for set, reset, retention and disturb prediction", *Int. Electron Devices Meeting Tech. Dig.*, p. 301, 2008.
- [Chen, 2005] An Chen, S. Haddad, Yi-Ching (Jean) Wu, Tzu-Ning Fang, Zhida Lan, S. Avanzino, S. Pangrle, M. Buynoski, M. Rathor, Wei (Daisy) Cai, N.Tripsas, C. Bill, M. Van Buskirk, M. Taguchi, "Non-Volatile Resistive Switching for Advanced Memory Applications", *Int. Electron Devices Meeting Tech. Dig.*, p. 746, 2005.
- [Cheung, 2006] T.S. Cheung, W.Y. Choi, S.D. Lee, J.S. Yoon, B.R. Kim, "Prediction of TDDB characteristics under constant current stress", *Electronics Lett.*, vol. 32, no. 13, p. 1241, 2006.
- [Choi, 2005] B.J. Choi, D.S. Jeong, S.K. Kim, C. Rohde, S. Choi, J.H. Oh, H.J. Kim, C.S. Hwang, R. Waser, B. Reichenberg, S. Tiedke, "Resistive switching in a Pt/TiO₂/Pt thin film stack – a candidate for a non-volatile ReRAM", *J. Appl. Phys.*, vol. 98, p. 033715, 2005.
- [Chua, 1971] L. Chua, "Memristor – The missing circuit element", *IEEE Trans. on Circuit Theory*, vol. 18, p. 507, 1971.
- [Courtade, 2006] L. Courtade, Ch. Turquat, Ch. Muller, J.G. Lisoni, L. Goux, D.J. Wouters, D. Goguenheim, "Microstructure and resistance switching in NiO binary oxide films obtained from Ni oxidation", *IEEE Proc. of Non-Volatile Memory Technology Symposium*, p. 94, 2006.
- [Courtade, 2007] L. Courtade, Ch. Turquat, Ch. Muller, J.G. Lisoni, L. Goux, D.J. Wouters, D. Goguenheim, "Improvement of resistance switching characteristics in NiO films obtained from controlled Ni oxidation", *IEEE Proc. of Non-Volatile Memory Technology Symposium*, p. 1, 2007.
- [Courtade, 2008] L. Courtade, Ch. Turquat, Ch. Muller, J.G. Lisoni, L. Goux, D.J. Wouters, D. Goguenheim, P. Roussel, L. Ortega, "Oxidation kinetics of Ni metallic films: formation of NiO-based resistive switching structures", *Thin Solid Films*, vol. 516, p. 4083, 2008.
- [Courtade, 2009] L. Courtade, J.G. Lisoni-Reyes, L. Goux, C. Turquat, Ch. Muller, D.J. Wouters, "Method for manufacturing a memory element comprising a resistivity-switching NiO layer and devices obtained thereof", *Brevet, référence US 20090152526 A1*, published June 18, 2009.
- [Czerwinski, 1998] F. Czerwinski, J.A. Szpunar, "The influence of crystallographic orientation of nickel surface on oxidation inhibition by ceria coatings", *Acta Mater.*, vol. 46, no. 4, p. 1403, 1998.
- [Czerwinski, 1999] F. Czerwinski, J.A. Szpunar, "Controlling the surface texture of nickel for high temperature oxidation inhibition", *Corrosion Science*, vol. 41, no. 4, p. 729, 1999.

D

- [Das, 2003] J. Das, R. Degraeve, B. Kaczer, H. Boeve, F. Vanhelmont, G. Groeseneken, G. Borghs, J. De Boeck, "Degradation and breakdown of plasma oxidized magnetic tunnel junctions: single trap creation in Al₂O₃ tunnel barriers", *IEEE Trans. Magn.*, vol. 39, no. 5, p. 2815, 2003.

Bibliographie

[Dave, 2006] R.W. Dave, G. Steiner, J.M. Slaughter, J.J. Sun, B. Craigo, S. Pietambaram, K. Smith, G. Grynkewich, M. DeHerrera, J. Akerman, S. Tehrani, "MgO-Based tunnel junction material for high-speed toggle Magnetic Random Access Memory", IEEE Trans. Magn., vol. 42, p. 1935, 2006.

[Degraeve, 1996] R. Degraeve, J. L. Ogier, R. Bellens, Ph. Roussel, G. Groeseneken, H. E. Maes, "On the Field Dependence of Intrinsic and Extrinsic Time-Dependent Dielectric Breakdown", IEEE Proc. of Int. Reliability Physics Symposium, p. 44, 1996.

[Degraeve, 2006] R. Degraeve, Ph.J. Roussel, M. Cho, B. Kaczer, T. Kauerauf, F. Crupi, G. Groeseneken, "Explaining 'voltage-driven' breakdown statistics by accurately modelling leakage current increase in thin SiON and SiO₂/High-κ stacks", IEEE Proc. of Int. Reliability Physics Symposium, p. 82, 2006.

[Demolliens, 2008] A. Demolliens, Ch. Turquat, C. Ducruet, C. Maunoury, Y. Conraux, I.L. Prejbeanu, J-P. Nozières, Ch. Muller, "Advanced HRTEM analyses for process improvement of thermally assisted MRAM cells", ICEM 2008, Int. Conference in Electron Microscopy, Poland, 2008.

[De Teresa, 1999] J.M. DeTeresa, A. Barthelemy, A. Fert, J.P. Contour, R. Lyonnet, F. Montaigne, P. Seneor, A. Vaures, "Inverse Tunnel Magnetoresistance in Co/SrTiO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃: New Ideas on Spin-Polarized Tunneling", Phys. Rev. Lett., vol. 82, p. 4288, 1999.

[Durlam, 2005] M. Durlam, T. Andre, P. Brown, J. Calder, J. Chan, R. Cuppens, R.W. Dave, T. Ditlewig, M. DeHerrera, B.N. Engel, B. Feil, C. Frey, D. Galpin, B. Garni, G. Grynkewich, J. Janesky, G. Kerszykowski, M. Lien, J. Martin, J. Nahas, K. Nagel, K. Smith, C. Subramanian, J.J. Sun, J. Tamim, R. Williams, L. Wise, S. Zoll, F. List, R. Fournel, B. Martino, S. Tehrani, "90nm Toggle MRAM Array with 0.29μm² Cells", IEEE Symposium on VLSI Technology, vol. 10B-2, p. 186, 2005.

E

[Engel, 2004] B.N. Engel, J. Akerman, B. Butcher, R.W. Dave, M. DeHerrera, M. Durlam, G. Grynkewich, J. Janeski, S.V. Pietambaram, N.D. Rizzo, J.M. Slaughter, K. Smith, J.J. Sun, S. Tehrani, MMM-Intermag Invited, p. GE-05, 2004.

[Engel, 2005] B.N. Engel, J.A Kerman, B. Butcher, R.W. Dave, M. DeHerrera, M. Durlam, G. Grynkewich, J. Janesky, S.V. Pietambaram, N.D. Rizzo, J.M. Slaughter, K. Smith, J.J. Sun, S. Tehrani, "A 4-Mbit Toggle MRAM based on a novel bit and switching method", IEEE Trans. Magn., vol. 41, p. 132, 2005.

F

[Fang, 2006] T.-N. Fang, S. Kaza, S. Haddad, A. Chen, Y.-C. Wu, Z. Lan, S. Avanzino, D. Liao, C. Gopalan, S. Choi, S. Mahdavi, M. Buynoski, Y. Lin, C. Marrian, C. Bill, M. VanBuskirk, M. Taguchi, "Erase mechanism for copper oxide resistive switching memory cells with nickel electrode", Int. Electron Devices Meeting Tech. Dig., p. 789, 2006.

[Forrester, 1990] J.W. Forrester, R.R. Everett, "The Whirlwind Computer Project", IEEE Trans. on Aerospace and Electronic Systems, vol. 26, no. 5, p. 903, 1990.

Bibliographie

[Freyss, 2002] M. Freyss, N. Papanikolaou, V. Bellini, R. Zeller, P.H. Dederichs, "Electronic structure of Fe/semiconductor/Fe(001) tunnel junctions", *Phys. Rev. B*, vol. 66, p. 014445, 2002.

[Fujii, 2005] T. Fujii, M. Kawasaki, A. Sawa, H. Akoh, Y. Kawazoe, Y. Tokura, "Hysteretic current-voltage characteristics and resistance switching at an epitaxial oxide Schottky junction SrRuO₃/SrTi_{0.99}Nb_{0.01}O₃", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, p. 12107-1-3, 2005.

[Fujimoto, 2006] M. Fujimoto, H. Koyama, M. Konagai, Y. Hosoi, K. Ishihara, S. Ohnishi, N. Awaya, "TiO₂ anatase nanolayer on TiN thin film exhibiting high-speed bipolar resistive switching", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, p. 223509, 2006.

[Fujiwara, 2008] K. Fujiwara, T. Nemoto, M.J. Rozenberg, Y. Nakamura, H. Takagi, "Resistance Switching and Formation of a Conductive Bridge in Metal/Binary Oxide/Metal Structure for Memory Devices", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 47, p. 6266, 2008.

[Fujiwara, 2009] K. Fujiwara, T. Yajima, Y. Nakamura, M.J. Rozenberg, H. Takagi, "Electrode-Geometry Control of the Formation of a Conductive Bridge in Oxide Resistance Switching Devices", *Appl. Phys. Express*, vol. 2, no. 08, p. 081401, 2009.

G

[Gao, 2008] B. Gao, S. Yu, N. Xu, L.F. Liu, B. Sun, X.Y. Liu, R.Q. Han, J.F. Kang, B. Yu, Y.Y. Wang, "Oxide-based RRAM switching mechanism: A new ion-transport-recombination model", *Int. Electron Devices Meeting Tech. Dig.*, p. 1, 2008.

[Gibbons, 1964] J.F. Gibbons, W.E. Beadle, "Switching properties of thin nickel oxide films", *Solid-State Electron.*, vol. 7, p. 785, 1964.

[Goux, 2005a] L. Goux, G. Russo, N. Menou, J.G. Lisoni, M. Schwitters, V. Paraschiv, D. Maes, C. Artoni, G. Corallo, L. Haspeslagh, D.J. Wouters, R. Zambrano, Ch. Muller, "A highly reliable 3-dimensional integrated SBT ferroelectric capacitor enabling FeRAM scaling", *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 52, no. 4, p. 447, 2005.

[Goux, 2005b] L. Goux, J.G. Lisoni, M. Schwitters, V. Paraschiv, D. Maes, L. Haspeslagh, D.J. Wouters, N. Menou, Ch. Turquat, V. Madigou, Ch. Muller, R. Zambrano, "Composition control and ferroelectric properties of sidewalls in integrated three-dimensional SrBi₂Ta₂O₉-based ferroelectric capacitors", *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 5, p. 054507-1, 2005.

[Goux, 2006] L. Goux, D. Maes, J.G. Lisoni, H. Vander Meeren, V. Paraschiv, L. Haspeslagh, C. Artoni, G. Russo, R. Zambrano, D.J. Wouters, "Scaling potential of pin-type 3D SBT ferroelectric capacitors integrated in 0.18 μm CMOS technology", *Microelec. Engin.*, vol. 83, p. 2027, 2006.

[Graham, 1972] M.J. Graham, M. Cohen, "On the Mechanism of Low-Temperature Oxidation (23°–450°C) of Polycrystalline Nickel", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 119, p. 879, 1972.

[Graham, 1973] M.J. Graham, R.J. Hussey, M. Cohen, "Influence of Oxide Structure on the Oxidation Rate of Nickel Single Crystals", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 120, no. 11, p. 1523, 1973.

[Guillemenet, 2008a] Y. Guillemenet, L. Torres, G. Sassatelli, N. Bruchon, I. Hassoune, "A non-volatile run-time FPGA using thermally assisted switching MRAMS", *Proc. of Int. Conference on Field Programmable Logic and Applications*, p. 421, 2008.

[Guillemenet, 2008b] Y. Guillemenet, L. Torres, G. Sassatelli, N. Bruchon, "On the use of magnetic RAMs in field-programmable gate arrays", *Int. J. Reconfigurable Computing*, p. 1, 2008.

[Guo, 2007] X. Guo, C. Schindler, S. Menzel, R. Waser, "Understanding the switching-off mechanism in Ag⁺ migration based resistively switching model systems", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 13, p. 133513-1, 2007.

H

[Halley, 2008] D. Halley, H. Majjad, M. Bowen, N. Najjari, Y. Henry, C. Ulhaq-Bouillet, W. Weber, G. Bertoni, J. Verbeeck, G. Van Tendeloo, "Electrical switching in Fe/Cr/MgO/Fe magnetic tunnel junctions", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 21, p. 212115, 2008.

[Haugsrud, 2003] R. Haugsrud, "On the high-temperature oxidation of nickel", *Corrosion Science*, vol. 45, p. 211, 2003.

[Herault, 2008] J. Herault, R.C. Sousa, C. Pausoi, Y. Conraux, C. Manoury, I.L. Prejbeanu, K. Mackay, B. Delaët, J.P. Nozieres, B. Dieny, "Pulsewidth Dependence of Barrier Breakdown in MgO Magnetic Tunnel Junctions", *IEEE Trans. Magn.*, vol. 44, no. 11, p. 2581, 2008.

[Hickmott, 1962] T.W. Hickmott, "Low-Frequency Negative Resistance in Thin Anodic Oxide Films", *J. Appl. Phys.*, vol. 33, p. 2669, 1962.

[Huby, 2008] N. Huby, G. Tallarida, M. Kutrzeba, S. Ferrari, E. Guziewicz, Ł. Wachnicki, M. Godlewski, "New selector based on zinc oxide grown by low temperature atomic layer deposition for vertically stacked non-volatile memory devices", *Microelec. Engin.*, vol. 85, no. 12, p. 2442-2444, 2008.

[Hulbert, 1969] S.F. Hulbert, "Models for Solid-State Reactions in Powdered Compacts: A Review", *J.Br. Ceram. Soc.*, vol. 6, p. 11, 1969.

I

[Ignatiev, 2006] A. Ignatiev, N. J. Wu, X. Chen, S. Q. Liu, C. Papagianni, J. Strozier, "Resistance switching in perovskite thin films", *Phys. Stat. Sol. (b)*, vol. 243, p. 2089, 2006.

[Inoue, 2005] I. H. Inoue, M. J. Rozenberg, S. Yasuda, M. J. Sanchez, M. Yamazaki, T. Manago, H. Akinaga, H. Takagi, H. Akoh, Y. Tokura, "Strong electron correlation effects in non-volatile electronic memory devices", *IEEE Proc. of Non-Volatile Memory Technology Symposium*, p. 131, 2005.

[Inoue, 2008] I. H. Inoue, S. Yasuda, H. Akinaga, H. Takagi, "Nonpolar resistance switching of metal/binary-transition-metal-oxides/metal sandwiches: homogenous/inhomogeneous transition of current distribution", *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 035105, 2008.

[Isa, 2005] M. Isa, J.C. Valmalette, Ch. Muller, C. Leroux, "Evolution in time of a gold-zirconia nanopowder at room temperature: nucleation-growth of gold nanoparticles", *Chem. Mater.*, vol. 7, p. 5920, 2005.

[ITRS, "ERD" 2007] <http://www.itrs.net/Links/2007ITRS/Home2007.htm>.

J

[Jeong, 2006] K.W. Jeong, H.D. Young, K.S. Yoon, C.O. Kim, J.P. Hong, "Resistive switching characteristics of unique binary-oxide MgO_x films", J. Korean Phys. Soc., vol. 48, no. 6, p. 1501, 2006.

[Jeong, 2007] D.S. Jeong, H. Schroeder, R. Waser, "Coexistence of bipolar and unipolar resistive switching behaviors in a Pt/TiO₂/Pt stack", Electrochemical and Solid-State Lett., vol. 10, no. 8, p. G51-G53, 2007.

[Joshi, 2004] V. Joshi, "SBT integration for stack cell FeRAM", Int. Symposium on Integrated Ferroelectrics, Gyeongju, Korea, (<http://www.symetrixcorp.com/Pub010.pdf>), 2004.

[Jung, 2007] Kyoocho Jung, Hongwoo Seo, Yongmin Kim, Hyunsik Im, JinPyo Hong, Jae-Wan Park, Jeon-Kook Lee, "Temperature dependence of high-and low-resistance bistable states in polycrystalline NiO films", Appl. Phys. Lett., vol. 90, no. 5, p. 052104, 2007.

K

[Kang, 2008] J.F. Kang, B. Sun, B. Gao, N. Xu, X. Sun, L.F. Liu, Y. Wang, X.Y. Liu, R.Q. Han, Y.Y. Wang, "Resistive switching behaviors and mechanism of transition metal oxides-based memory devices", Proc. of Int. Conference on Solid State and Integrated-Circuit Technology, p. 921, 2008.

[Karakasidis, 1997] T. Karakasidis, M. Meyer, "Grain-boundary diffusion of cation vacancies in nickel oxide: A molecular-dynamics study", Phys. Rev. B, vol. 55, no. 20, p. 13853, 1997.

[Kerber, 2002] A. Kerber, E. Cartier, R. Degraeve, L. Pantisano, P. Roussel, G. Groeseneken, "Strong correlation between dielectric reliability and charge trapping in SiO₂/Al₂O₃ gate stacks with TiN electrodes", VLSI Technology Symp., Dig. of Tech. Papers, p. 76, 2002.

[Keever, 2007] T. Keever, U. Böttger, C. Schindler, R. Waser, "On the origin of bistable resistive switching in metal organic charge transfer complex memory cells", Appl. Phys. Lett., vol. 91, no. 8, p. 083506, 2007.

[Khan, 2008] A.A. Khan, J. Schmalhorst, A. Thomas, O. Schebaum, G. Reiss, "Dielectric breakdown in Co-Fe-B/MgO/Co-Fe-B magnetic tunnel junction", J. Appl. Phys., vol. 103, no. 12, p. 123705-1, 2008.

[Kim, 2006a] D.C. Kim, S. Seo, S.E. Ahn, D.-S. Suh, M.J. Lee, B.-H. Park, I.K. Yoo, I.G. Baek, H.-J. Kim, E.K. Yim, J.E. Lee, S.O. Park, H.S. Kim, U-In Chung, J.T. Moon, B.I. Ryu, "Electrical observations of filamentary conduction for the resistive memory switching in NiO films", Appl. Phys. Lett., vol. 88, no. 20, p. 202102, 2006.

[Kim, 2006b] D.C. Kim, M.J. Lee, S.E. Ahn, J.C. Park, I.K. Yoo, I.G. Baek, H.J. Kim, E.K. Yim, J.E. Lee, S.O. Park, H.S. Kim, U-In Chung, J.T. Moon, B.I. Ryu, "Improvement of resistive memory switching in NiO using IrO₂", Appl. Phys. Lett., vol. 88, no. 23, p. 232106, 2006.

Bibliographie

[Koo, 2005] J-M. Koo, B-S. Seo, S. Kim, S. Shin, J-H. Lee, H. Baik, J-H. Lee, J.H. Lee, B-J. Bae, J-E. Lim, D-C. Yoo, S-O. Park, H-S. Kim, H. Han, S. Baik, J-Y. Choi, Y. J. Park, Y. Park, "Fabrication of 3D trench PZT capacitors for 256Mbit FRAM device application", Int. Electron Devices Meeting Tech. Dig., p. 340, 2005.

[Kozicki, 1999] M.N. Kozicki, M. Yun, L. Hilt, A. Singh, "Application of Programmable Resistance Changes in Metal-doped Chalcogenides", Electrochemical Society Proc., vol. 99, no. 13, p. 298, 1999.

[Kozicki, 2000] M.N. Kozicki, C. Gopalan, M. Balakrishnan, M. Park, M. Mitkova, "Non volatile memory based on solid electrolytes", <http://www.axontc.com/images/PMCNonVolatileMemory.pdf>, 2000.

[Kozicki, 2006] M.N. Kozicki, C. Ratnakumar, M. Mitkova, "Electrodeposit Formation in Solid Electrolytes", IEEE Proc. of Non-Volatile Memory Technology Symposium, p. 111, 2006.

[Kumar, 2002] S. Kumar, B. Knowlton, "Alternate method of TDDB study for aluminum oxide using magneto-resistance", IEEE Proc. of Int. Integrated Reliability Workshop, p. 180, 2002.

L

[Lankhorst, 2005] M.H.R. Lankhorst, B.W. Ketelaars, R.A. Wolters, "Low-cost and nanoscale non-volatile memory concept for future silicon chips", Nature Mater., vol. 4, p. 347, 2005.

[LeClair, 2002] P. LeClair, J.T. Kohlhepp, C.H. Van de Vin, H. Wieldraaijer, H.J.M. Swagten, W.J.M. de Jonge, A.H. Davis, J.M. MacLaren, J.S. Moodera, R. Jansen, "Band Structure and Density of States Effects in Co-Based Magnetic Tunnel Junctions", Phys. Rev. Lett., vol. 88, p. 107201, 2002.

[Lee, 2007a] Y.M. Lee, J. Hayakawa, S. Ikeda, F. Matsukura, H. Ohno, "Effect of electrode composition on the tunnel magnetoresistance of pseudo-spin-valve magnetic tunnel junction with a MgO tunnel barrier", Appl. Phys. Lett., vol. 90, p. 212507, 2007.

[Lee, 2007b] M.J. Lee, S. Seo, D.C. Kim, S.E. Ahn, D.H. Seo, I.K. Yoo, I.G. Baek, D.S. Kim, I.S. Byun, S.H. Kim, I.R. Hwang, J.S. Kim, S.H. Jeon, B.H. Park, "A Low-Temperature-Grown Oxide Diode as a New Switch Element for High-Density, Nonvolatile Memories", Advanced Mat., vol. 19, no. 1, p. 73, 2007.

[Lee, 2007c] M.J. Lee, Y. Park, B.S. Kang, S.E. Ahn, C.B. Lee, K.H. Kim, W. Xianyu, G. Stefanovich, J.H. Lee, S.J. Chung, Y.H. Kim, C.S. Lee, J.B. Park, I.G. Baek, I.K. Yoo, "2-stack 1D-1R cross-point structure with oxide diodes as switch elements for high density resistance RAM applications", Int. Electron Devices Meeting Tech. Dig., p. 771, 2007.

[Liu, 2000] S.Q. Liu, N.J. Wu, A. Ignatiev, "Electric-pulse-induced reversible resistance change effect in magnetoresistive films", Appl. Phys. Lett., vol. 76, p. 2749, 2000.

[Lopez, 2006] A.M. Lopez-Beltran, A. Mendoza-Galvan, "The oxidation kinetics of nickel thin films studied by spectroscopic ellipsometry", Thin Solid Films, vol. 503, p. 40, 2006.

M

- [MacLaren, 1999] J.M. MacLaren, X.G. Zhang, W.H. Butler, X. Wang, "Layer KKR approach to Bloch-wave transmission and reflection: Application to spin-dependent tunnelling", *Phys. Rev. B*, vol. 59, p. 5470, 1999.
- [Mao, 2006] S. Mao, Y. Chen, F. Liu, X. Chen, B. Xu, P. Lu, M. Patwari, H. Xi, C. Chang, B. Miller, D. Menard, B. Pant, J. Loven, K. Duxstad, S. Li, Z. Zhang, A. Johnston, R. Lambertson, M. Gubbins, T. McLaughlin, J. Gadbois, J. Ding, B. Cross, S. Xue, P. Ryan, "Commercial TMR Heads for Hard Disk Drives: Characterization and Extendibility At 300 Gbit/in²", *IEEE Trans. Magn.*, vol. 42, p. 97, 2006.
- [Maufront, 2005] C. Maufront, Thèse de doctorat en physique de l'Université Paris XI, UFR Scientifique d'Orsay, Institut d'Electronique Fondamentale, 2005.
- [McPherson, 1998] J. W. McPherson, H. C. Mogul, "Underlying Physics of the Thermo-Chemical E Model in Describing Low-Field Time-Dependent Breakdown in SiO₂ Thin Films", *J. Appl. Phys.*, vol. 84, p. 1513–1523, 1998.
- [McPherson, 2000] J.W. McPherson, R.B. Khamankar, A. Shanware, "A complementary molecular-model (including field and current) for TDDB in SiO₂ dielectrics", *Microelec. Reliability*, vol. 40, no. 8, p. 1591, 2000.
- [Meiklejohn, 1956] W.P. Meiklejohn, C.P. Bean, "New Magnetic Anisotropy", *Phys. Rev.*, vol. 102, p. 1413, 1956.
- [Meyer, 2008] R. Meyer, L. Schloss, J. Brewer, R. Lambertson, W. Kinney, J. Sanchez, D. Rinerson, "Oxide Dual-Layer Memory Element for Scalable Non-Volatile Cross-Point Memory Technology", *IEEE Proc. of Non-Volatile Memory Technology Symposium*, p. 54, 2008.
- [Mitani, 2003] S. Mitani, T. Moriyama, K. Takanashi, "Fe/MgO/FeCo(100) epitaxial magnetic tunnel junctions prepared by sving in situ plasma oxidation", *J. Appl. Phys.*, vol. 93, p. 8041, 2003.
- [Mittemeijer, 1992] E.J. Mittemeijer, "Analysis of the kinetics of phase transformations", *J. Matter. Sci.*, vol.27, p. 3977, 1992.
- [Miyazaki, 1995] T. Miyazaki, N. Tezuka, "Giant magnetic tunneling effect in Fe/Al₂O₃/Fe junction", *J. Magn. Mater.*, vol. 139, p. L231, 1995.
- [Moazzami, 1989] R. Moazzami, J.C. Lee, C. Hu, "Temperature acceleration of time-dependent dielectric breakdown", *IEEE Trans. on Electron Devices*, vol. 36, no. 11, p. 2462, 1989.
- [Moodera, 1995] J.S. Moodera, L.R. Kinder, T.M. Wong, R. Meservey, "Large Magnetoresistance at Room Temperature in Ferromagnetic Thin Film Tunnel Junctions", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 74, p. 3273, 1995.
- [Morrison, 2003] F.D. Morrison, L. Ramsay, J.F. Scott, "High aspect ratio piezoelectric strontium–bismuth–tantalate nanotubes", *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 15, p. L527, 2003.
- [Muller, 2003] Ch. Muller, F. Jacob, T. Gagou, E. Elkaim, "Cationic disorder, microstructure and dielectric response of ferroelectric SBT ceramics", *J. Appl. Cryst.*, vol. 36, p. 880, 2003.

Bibliographie

[Müller, 2007] R. Müller, R. Naulaerts, J. Billen, J. Genoe, P. Heremans, "CuTCNQ resistive nonvolatile memories with a noble metal bottom electrode", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, p. 063503, 2007.

N

[Nagai, 2006] A. Nagai, J. Minamidate, G. Asano, C.J. Choi, C.R. Cho, Y. Park, H. Funakubo, "Conformality of Pb(Zr,Ti)O₃ films deposited on trench structures having submicrometer diameter and various aspect ratios", *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 9, no. 1, p. C15, 2006.

[Nagai Hide, 2006] Nagai Hide, Huai Yiming, Ueno Shuichi, Koga Tsuyoshi, "Spin-Transfer Torque writing technology (STT-RAM) for future MRAM", *IEIC Technical Report*, vol. 106, no. 2, p. 73, 2006.

[Nagel, 2004] N. Nagel, R. Bruchhaus, K. Hornik, U. Egger, H. Zhuang, H. O. Joachim, T. Rohr, G. Beitel, T. Ozaki, I. Kunishima, "New highly scalable 3 dimensional chain FeRAM cell with vertical capacitor", *VLSI Tech. Dig.*, p. 146, 2004.

[Nahas, 2005] J.J. Nahas, T. Andre, C. Subramanian, H. Lin, S.M. Alam, K. Papworth, W. Martino, "A 180 kbit embeddable MRAM memory module", *J. Solid State Circuits*, vol. 40, no. 1, p. 791, 2005.

[Néel, 1962] L. Néel, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.*, vol. 255, p. 1545, 1962.

[Nikawa, 2003] K. Nikawa, "Optical beam induced resistance change (OBIRCH): overview and recent results", *IEEE Proc. of 16th Annual Meeting of Lasers and Electro-Optics Society*, vol. 2, p. 742, 2003.

[Nogues, 1999] J. Nogues, I.K. Schuller, "Exchange bias", *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 192, p. 203, 1999.

O

[Oh, 2006] J.H. Oh, J.H. Park, Y.S. Lim, H.S. Lim, Y.T. Oh, J.S. Kim, J.M. Shin, Y.J. Song, K.C. Ryoo, D.W. Lim, S.S. Park, J.I. Kim, J.H. Kim, J. Yu, F. Yeung, C.W. Jeong, J.H. Kong, D.H. Kang, G.H. Koh, G.T. Jeong, H.S. Jeong, Kinam Kim, "Full integration of highly manufacturable 512Mb PRAM based on 90nm technology", *Int. Electron Devices Meeting Tech. Dig.*, p. 49, 2006.

[Ovshinsky, 1968] S.R. Ovshinsky, "Reversible electrical switching phenomenon in disordered structures", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 21, p. 1450, 1968.

P

[Pagnia, 1988] H. Pagnia, N. Sotnik, "Bistable switching in electroformed metal-insulator-metal devices", *Physica Status Sol. A*, vol. 108, p. 11-65, 1988.

[Park, 2007] G.S. Park, X.S. Li, D.C. Kim, R.J. Jung, M.J. Lee, S. Seo, "Observation of electric-field induced Ni filament channels in polycrystalline NiO_x film", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, p. 222103, 2007.

Bibliographie

[Peraldi, 2002a] R. Peraldi, D. Monceau, B. Pierreagi, "Correlations between growth kinetics and microstructure of scales obtained for high temperature oxidation of pure nickel: (1) map of morphologies and microstructures", *Oxidation of Metals*, vol. 58, p. 249, 2002.

[Peraldi, 2002b] R. Peraldi, D. Monceau, B. Pieraggi, "Correlations between growth kinetics and microstructure of scales obtained for high temperature oxidation of pure nickel: (2) growth kinetics", *Oxidation of Metals*, vol. 58, p. 275, 2002.

[Peraldi, 2003] R. Peraldi, D. Monceau, S. Jean, B. Pierragi, "High temperature oxidation of high purity nickel: oxide scale morphology and growth kinetics", *Materials at High Temperatures*, vol. 20, p. 649, 2003.

[Pinto, 1968] R. Pinto, B.M. Shaha, "Voltage Controlled Negative Resistance (VCNR) in Reactively Sputtered Thin Nb₂O₅ Films", *Japanese J. Appl. Phys.*, vol. 7, no. 12, p. 1542, 1968.

[Prejbeanu, 2004] I.L. Prejbeanu, W. Kula, K. Ounadjela, R.C. Sousa, O. Redon, B. Dieny, J.P. Nozières, "Thermally assisted switching in exchange-biased storage layer magnetic tunnel junctions", *IEEE Trans. Magn.*, vol. 40, no. 4, p. 2625, 2004.

[Prejbeanu, 2007] I.L. Prejbeanu, M. Kerekes, R.C. Sousa, H. Sibuet, O. Redon, B. Dieny, J.P. Nozières, "Thermally assisted MRAM", *J. Phys.: Condens. Matter.*, vol. 19, p. 165218, 2007.

R

[Raoux, 2008] S. Raoux, G.W. Burr, M.J. Breitwisch, C.T. Rettner, Y.-C. Chen, R.M. Shelby, M. Salinga, D. Krebs, S.-H. Chen, H.-L. Lung, C.H. Lam, "Phase-change random access memory: a scalable technology", *IBM J. Res. Dev.*, vol. 52, no. 4/5, p. 465, 2008.

[Roisnel, 2001] T. Roisnel, R. Rodriguez-Carvajal, *Mater. Sci. Forum*, vol. 880, p. 378, 2001.

[Rozenberg, 2004] M.J. Rozenberg, I.H. Inoue, M.J. Sanchez, "Nonvolatile memory with multilevel switching: a basic model", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, p. 178302/1-4, 2004.

[Rozenberg, 2006] M.J. Rozenberg, I.H. Inoue, M.J. Sánchez, "Strong electron correlation effects in non-volatile electronic memory devices", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, p. 033510, 2006.

[Russo, 2007] U. Russo, D. Ielmini, C. Cagli, A.L. Lacaita, S. Spiga, C. Wiemer, M. Perego, M. Fanciulli, "Conductive-filament switching analysis and self-accelerated thermal dissolution model for reset in NiO-based RRAM", *Int. Electron Devices Meeting Tech. Dig.*, p. 775, 2007.

[Russo, 2009] U. Russo, D. Ielmini, C. Cagli, A.L. Lacaita, "Filament conduction and reset mechanism in NiO-based resistive switching memory (RRAM) devices", *IEEE Trans. Electr. Devices*, vol. 56, no. 2, p. 186, 2009.

S

[Samsung] Samsung Advanced Institute of Technology, Next generation memory, http://www.sait.samsung.co.kr/eng/research/nano/e_memory.jsp.

Bibliographie

- [Savtchenko, 2003] L. Savtchenko, B.N. Engel, N.D. Rizzo, M.F. DeHerrera, J.A. Janesky, "Method of writing to scalable magnetoresistive random access memory element", US Patent no. 6 545 906 B1, 2003.
- [Sawa, 2005] A. Sawa, T. Fujii, M. Kawasaki, Y. Tokura, "Highly rectifying $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTi}_{0.9998}\text{Nb}_{0.0002}\text{O}_3$ p-n junction", Appl. Phys. Lett., vol. 88, p. 112508-1-3, 2005.
- [Sawa, 2006] A. Sawa, T. Fujii, M. Kawasaki, Y. Tokura, "Interface resistance switching at a few nanometer thick perovskite manganite active layers", Appl. Phys. Lett., vol. 88, p. 232112-1-3, 2006.
- [Sawa, 2008] A. Sawa, "Resistive switching in transition metal oxides", Materials Today, vol. 11, no. 6, p. 28, 2008.
- [Schindler, 2007] C. Schindler, S. Chandran P. Thermadam, R. Waser, M.N. Kozicki, "Bipolar and unipolar resistive switching in Cu-doped SiO_2 ", IEEE Trans. on Electron Devices, vol. 54, no. 10, p. 2762-2768, 2007.
- [Scott, 2005a] J.F. Scott, F.D. Morrison, M. Miyake, P. Zubko, X. J. Lou, V. M. Kugler, S. Rios, M. Zhang, T. Tatsuta, O. Tsuji, T.J. Leedham, "Recent materials characterizations of [2D] and [3D] thin film ferroelectric structures", J. Amer. Ceram. Soc., vol. 88, p. 1691, 2005.
- [Scott, 2005b] J.F. Scott, "[3D] nano-scale ferroelectric devices for memory applications", Ferroelectrics, vol. 314, p. 207, 2005.
- [Seo, 2004] S. Seo, M.J. Lee, D.H. Seo, E.J. Jeoung, D.-S. Suh, Y.S. Joung, I.K. Yoo, I.R. Hwang, S.H; Kim, I.S. Byun, J.-S. Kim, J.S. Choi, B.H. Park, "Reproducible resistance switching in polycrystalline NiO films", Appl. Phys. Lett., vol. 85, no. 23, p. 5655, 2004.
- [Seok Jae Lee, 2008] Seok Jae Lee, Ja-Ryong Koo, Sang Jik Kwon, Young Kwan Kim, "Organic memory cells based on the switching by nanoparticles containing thin films", Microelec. Engin., vol. 85, no. 12, p. 2388, 2008.
- [Shima, 2007] H. Shima, F. Takano, H. Akinaga, Y. Tamai, I. H. Inoue, H. Takagi, "Resistance switching in the metal deficient-type oxides: NiO and CoO", Appl. Phys. Lett., vol. 91, no. 12, p. 012901, 2007.
- [Sim, 2005] Hyunjun Sim, Hyejung Choi, Dongsoo Lee, Man Chang, Dooho Choi, Yunik Son, Eun-Hong Lee, Wonjoo Kim, Yoondong Park, In-Kyeong Yoo, Hyunsang Hwang, "Excellent resistance switching characteristics of Pt/SrTiO₃ schottky junction for multi-bit nonvolatile memory application", Int. Electron Devices Meeting Tech. Dig., p. 758, 2005.
- [Simmons, 1967] J.G. Simmons, R.R. Verderber, "New Conduction and Reversible Memory Phenomena in Thin Insulating Films", Proc. R. Soc. London, Ser. A, vol. 301, p. 77, 1967.
- [Slaughter, 2007] J.M. Slaughter, "Recent advances in MRAM technology", IEEE Proc. of Device Research Conference, p. 245, 2007.
- [Snoeck, 2008] E. Snoeck, P. Baules, G. BenAssayag, C. Tiusan, F. Greullet, M. Hehn, A. Schuhl, "Modulation of the interlayer exchange coupling by ion irradiation in magnetic tunnel junctions", J. Phys.: Condens. Matter, vol. 20, p. 055219, 2008.
- [Sousa, 2006] R.C. Sousa, M. Kerekes, I.L. Prejbeanu, O. Redon, B. Dieny, J.P. Nozières, P.P. Freitas, "Crossover in heating regimes of thermally assisted magnetic memories", J. Appl. Phys., vol. 99, no. 8, p. 08N904, 2006.

Bibliographie

[Stoner, 1948] E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth, "A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys", *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, vol. 240, p. 599, 1948.

[Strukov, 2008] D.B. Strukov, G.S. Snider, D.R. Stewart, R.S. Williams, "The missing memristor found", *Nature*, vol. 453, p. 80, 2008.

[Sze, 1981] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley, New York), vol. 403, 1981.

[Szot, 2006] K. Szot, W. Speier, G. Bihlmayer, R. Waser, "Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline SrTiO₃", *Nature Mater.*, vol. 5, p. 312, 2006.

[Szot, 2007] K. Szot, R. Dittmann, W. Speier, R. Waser, "Nanoscale resistive switching in SrTiO₃ thin films", *Physica Status Solidi, Rapid Research Letters*, vol. 1, issue 2, p. R86, 2007.

T

[Tehrani, 2006] S. Tehrani, "Status and outlook of MRAM memory technology", *Int. Electron Device Meeting Tech. Dig.*, p. 1, 2006.

[Teixeira, 2009] J.M. Teixeira, J. Ventura, R. Fermento, J.P. Araujo, J.B. Sousa, P. Wisniewski, P.P. Freitas, "Electroforming, magnetic and resistive switching in MgO-based tunnel junctions", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 42, p. 105407, 2009.

[Thomas, 2008a] M. Thomas, D. Deleruyelle, T. Kever, A. Demolliens, Ch. Turquat, Ch. Muller, U. Böttger, R. Waser, "From micrometric to nanometric scale switching of CuTCNQ-based non-volatile memory structures", *IEEE Proc. of Non-Volatile Memory Technology Symposium*, p. 1, 2008.

[Thomas, 2008b] A. Thomas, V. Drewello, M. Schäfers, A. Weddemann, G. Reiss, G. Eilers, M. Münzenberg, K. Thiel, M. Seibt, "Direct imaging of the structural change generated by dielectric breakdown in MgO based magnetic tunnel junctions", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, p. 152508, 2008.

[Turquat, 2007] Ch. Turquat, A. Demolliens, J. Razafindramora, A. Merlen, J.-C. Valmalette, Ch. Muller, R. Müller, L. Goux, D.J. Wouters, "Resistance switching of CuTCNQ nanowires developed for high-density memory devices", *IEEE Proc. of Non-Volatile Memory Technology Symposium*, p. 45, 2007.

V

[Vaju, 2008a] C. Vaju, "Transition isolant – métal et supraconductivité induites par pulse électrique dans les isolants de Mott AM₄X₈ (A = Ga, Ge ; M = V, Ta, Nb ; X = S, Se)", Thèse de doctorat, Institut des Matériaux de Nantes, Université de Nantes, 2008.

[Vaju, 2008b] C. Vaju, L. Cario, B. Corraze, E. Janod, V. Dubost, T. Cren, D. Roditchev, D. Braithwaite, O. Chauvet, "Electric-pulse-induced resistive switching and possible superconductivity in the Mott insulator GaTa₄Se₈", *Microelec. Engin.*, vol. 85, p. 2430, 2008.

[Vaju, 2008c] C. Vaju, L. Cario, B. Corraze, E. Janod, V. Dubost, T. Cren, D. Roditchev, D. Braithwaite, O. Chauvet, "Electric-pulse-driven electronic phase separation, insulator-metal

Bibliographie

transition, and possible superconductivity in a Mott insulator", *Advanced Mat.*, vol. 20, no. 14, p. 2760, 2008.

[Van Houdt, 2006] Y. Van Houdt, D.J. Wouters, "Memory technology: where is it going?", *Semiconductor International*, vol. 29, no. 13, p. 58, 2006.

W

[Wang, 2007] Z. Wang, Peter B. Griffin, Jim McVittie, Simon Wong, Paul C. McIntyre, Yoshio Nishi, "Resistive Switching Mechanism in $Zn_xCd_{1-x}S$ Nonvolatile Memory Devices", *IEEE Elect. Dev. Lett.*, vol. 28, no. 1, p.14, 2007.

[Waser, 2007] R. Waser, M. Aono, "Nanoionics-based resistive switching memories", *Nature Mater.*, vol. 6, p. 833, 2007.

[Watanabe, 2001] Y. Watanabe, J.G. Bednorz, A. Bietsch, Ch. Gerber, D. Widmer, A. Beck, S. J. Wind, "Current-driven Insulator-conductor Transition and Non-volatile Memory in Chromium-doped $SrTiO_3$ Single Crystals", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, p. 3738, 2001.

X

[Xu, 2008] N. Xu, L.F. Liu, X. Sun, C. Chen, Y. Wang, D.D. Han, X.Y. Liu, R.Q. Han, J.F. Kang, B. Yu, "Bipolar switching behavior in $TiN/ZnO/Pt$ resistive nonvolatile memory with fast switching and long retention", *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 23, p. 075019, 2008.

Y

[Yoshida, 2006] C. Yoshida, H. Noshiro, Y. Yamazaki, T. Iizuka, T. Stoch, M. Aoki, S. Umehara, M. Satoch, K. Kobayashi, "Reliability of MgO tunnelling barrier for MRAM device", *IEEE Proc. of Int. Reliability Physics Symposium*, p. 697, 2006.

[Yoshida, 2008] C. Yoshida, K. Kinoshita, T. Yamasaki, Y. Sugiyama, "Direct observation of oxygen movement during resistance switching in NiO/Pt film", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, p. 042106, 2008.

[Yuasa, 2004] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, K. Ando, "Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal $Fe/MgO/Fe$ magnetic tunnel junctions", *Nature Mat.*, vol. 3, p. 868, 2004.

Z

[Zambrano, 2003] R. Zambrano, "Challenges for integration of embedded FeRAMs in the sub-180 nm regime", *Integr. Ferroelectrics*, vol. 53, p. 247, 2003.

[Zhitao Diao, 2007] Zhitao Diao, Zhanjie Li, Shengyuang Wang, Yunfei Ding, Alex Panchula, Eugene Chen, Lien-Chang Wang, Yiming Huai, "Spin-transfer torque switching in magnetic

Bibliographie

tunnel junctions and spin-transfer torque random access memory", *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 19, no. 16, p. 165209, 2007.

[Zhuang, 2002] W.W. Zhuang, W. Pan, B.D. Ulrich, J.J. Lee, L. Stecker, A. Burmaster, D.R. Evans, S.T. Hsu, M. Tajiri, A. Shimaoka, K. Inoue, T. Naka, N. Awaya, A. Sakiyama, Y. Wang, S.Q. Liu, N.J. Wu, A. Ignatiev, "Novel colossal magnetoresistive thin film nonvolatile resistance random access memory (RRAM)", *Int. Electron Devices Meeting Tech. Dig.*, p. 193, 2002.

Publications et présentations
des travaux de thèse

Brevet (1)

Courtade L., Lisoni-Reyes J., Goux L., Turquat C., Muller Ch., Wouters D. – Method for manufacturing a memory element comprising a resistivity-switching NiO layer and devices obtained thereof. – Brevet, référence US 20090152526 A1, published June 18, 2009

Publications dans des journaux (3)

Goux L., Courtade L., Lisoni J.G., Muller Ch., Jurczak, Wouters D.J. – Duality between unipolar and bipolar resistive-switching modes in NiO-based memory cells made by thermal oxidation of nickel layer. – Journal of Applied Physics, accepté, 2010

Courtade L., Turquat Ch., Muller Ch., Lisoni J.G., Goux L., Wouters D.J., Goguenheim D., Roussel P., Ortega L. – Oxidation kinetics of Ni metallic film: formation of NiO-based resistive switching structures. – Thin Solid Films, Vol. 516, no. 12, p. 4083-4092, 2008

Courtade L., Muller Ch., Andreoli G., Turquat Ch., Goux L., Wouters D.J. – Radiation effects on switching kinetics of three-dimensional ferroelectric capacitor arrays. – Applied Physics Letters, vol. 89, no. 11, p. 113501(1-3), 2006

Publications dans des proceedings de conférences (5)

Goux L., Lisoni J.G., Courtade L., Muller Ch., Jurczak M., Wouters D.J. – On the bipolar and unipolar switching mechanisms observed in NiO-based memory elements made by thermal oxidation of Ni. – IEEE Proceedings of International Memory Workshop, p. 13-14, 2009

Courtade L., Turquat Ch., Lisoni J.G., Goux L., Wouters D.J., Deleruyelle D., Muller Ch. – Integration of resistive switching NiO in small via structures from localized oxidation of nickel metallic layer. – IEEE Proceedings of European Solid State Device Research Conference, p. 218-221, 2008

Courtade L., Turquat Ch., Muller Ch., Lisoni J.G., Goux L., Wouters D.J., Goguenheim D. – Improvement of resistance switching characteristics in NiO films obtained from controlled Ni oxidation. – IEEE Proceedings of Non-Volatile Memory Technology Symposium, p. 1-4, 2007

Courtade L., Turquat Ch., Muller Ch., Lisoni J.G., Goux L., Wouters D.J., Goguenheim D. – Microstructure and resistance switching in NiO binary oxide films obtained from Ni oxidation. – IEEE Proceedings of Non-Volatile Memory Technology Symposium, p. 94-99, 2006

Muller Ch., Courtade L., Turquat Ch., Goux L., Wouters D.J. – Reliability of three-dimensional ferroelectric capacitor memory-like arrays simultaneously submitted to x-rays and electrical stresses. – IEEE Proceedings of Non-Volatile Memory Technology Symposium, p. 40-44, 2006

Présentations orales dans des conférences internationales (l'orateur est souligné) (13)

Goux L., Lisoni J.G., Courtade L., Muller Ch., Jurczak M., Wouters D.J. – On the bipolar and unipolar switching mechanisms observed in NiO-based memory elements made by thermal oxidation of Ni. – International Memory Workshop, IMW, Monterey, USA, May 2009

Courtade L., Muller Ch., Turquat Ch., Lisoni J.G., Goux L., Deleruyelle D., Wouters D.J. – NiO resistive switching material integrated at the bottom of via holes from localized oxidation of nickel metallic layer. – MAM 2009, Materials for Advanced Metallization, Grenoble, France, March 2009

Courtade L., Turquat Ch., Lisoni J.G., Goux L., Wouters D.J., Deleruyelle D., Muller Ch. – Integration of resistive switching NiO in small via structures from localized oxidation of nickel metallic layer. – ESSDERC 2008, European Solid State Device Research Conference, Edinburgh, Scotland, September 2008

Courtade L., Turquat Ch., Muller Ch., Lisoni J.G., Goux L., Wouters D.J. – Oxidation kinetics of vias structures for integration in high density non volatile resistive switching memories. – EMRS 2008, European Materials Research Society, Symposium F "Emerging memory technologies", Strasbourg, France, May 2008

Lamperti A., Courtade L., Lisoni J.G., Goux L., Turquat Ch., Spiga S., Muller Ch., Wouters D.J., Fanciulli M. – X-ray and ToF-SIMS comparison of resistive switching NiO films obtained from controlled Ni thermal oxidation, e-beam and ALD. – EMRS 2008, European Materials Research Society, Symposium F "Emerging memory technologies", Strasbourg, France, May 2008

Courtade L., Demolliens A., Turquat Ch., Goguenheim D., Ducruet C., Maunoury C., Conraux Y., MacKay K., Prejbeanu I.L., Nozières J-P., Muller Ch. – Reliability of MgO-based tunnel junctions developed for thermally assisted magnetic memories. – 23rd IEEE NVSMW / 3rd ICMTD '08, Opio, France, May 2008

Courtade L., Demolliens A., Turquat Ch., Goguenheim D., Ducruet C., Maunoury C., Conraux Y., Prejbeanu I.L., Nozières J-P., Muller Ch. – Metrology and reliability of tunnel junctions developed for thermally assisted magnetic memories. – 10th technical and scientific meeting ARCSIS on "Yield and reliability: challenges and process improvements", Fuveau, France, December 2007

Courtade L., Demolliens A., Turquat Ch., Muller Ch., Goguenheim D., Ducruet C., Maunoury C., Conraux Y., Prejbeanu I.L., Nozières J-P. – Reliability of tunnel junctions developed for thermally assisted magnetic memories. – NVMTS 2007, 8th annual Non Volatile Memory Technology Symposium, Albuquerque, USA, November 2007

Courtade L., Turquat Ch., Muller Ch., Goux L., Lisoni J.G., Wouters D.J., Goguenheim D. – Improvement of resistance switching characteristics in NiO films obtained from controlled Ni oxidation. – NVMTS'07, 8th annual Non Volatile Memory Technology Symposium, Albuquerque, USA, November 2007

Courtade L., Turquat Ch., Goguenheim D., Muller Ch., Goux L., Lisoni J.G., Wouters D.J. – Resistive switching and microstructure of NiO binary oxide films developed for OxRRAM non-volatile memories. – ICMTD, 2nd International Conference on Memory Technology and Design, Giens, France, May 2007

Courtade L., Turquat Ch., Muller Ch., Lisoni J.G., Goux L., Wouters D.J., D. Goguenheim – Microstructure and resistance switching in NiO binary oxide films obtained from Ni oxidation. – NVMTS'06, 7th annual Non Volatile Memory Technology Symposium, San Francisco, USA, November 2006

Muller Ch., Courtade L., Andreoli G., Turquat Ch., Goux L., Wouters D.J. – Reliability of three-dimensional ferroelectric capacitor memory-like arrays simultaneously submitted to x-rays and electrical stresses. – NVMTS 2006, 7th annual Non Volatile Memory Technology Symposium, San Francisco, USA, November 2006

Andreoli G., Courtade L., Muller Ch., Goux L., Turquat Ch., Ferrandis Ph., Wouters D.J. – Reliability of FeRAM test vehicles under simultaneous electrical and irradiative stresses. – ISDS'05, International Symposium on micro and nanoscale Domain Structuring in ferroelectrics, Ekaterinburg, Russia, November 2005

Présentations orales dans des conférences nationales (l'orateur est souligné) **(2)**

Courtade L., Demolliens A., Turquat Ch., Ducruet C., Maunoury C., Conraux Y., MacKay K., Prejbeanu I.L., Nozières J-P., Muller Ch., Goguenheim D. – Evaluation des performances de mémoires magnétiques de nouvelle génération. – JNRDM, Journées Nationales du Réseau Doctoral en Microélectronique, Bordeaux, France, Mai 2008

Courtade L., Turquat Ch., Muller Ch., Lisoni J.G., Goux L., Wouters D.J. – Développement et caractérisation de mémoires ultrarapides à commutation de résistance. – JNRDM, Journées Nationales du Réseau Doctoral en Microélectronique, Rennes, France, Mai 2006

Présentations par poster dans des conférences nationales (1)

Courtade L., Turquat Ch., Muller Ch., Lisoni J.G., Goux L., Wouters D.J. – Caractérisation de film minces de NiO en vue d'une intégration dans les mémoires à commutation de résistance. – AFC, Colloque de l'Association Française de Cristallographie, Toulouse, France, Juillet 2006

