



HAL
open science

Nano-caractérisation des mécanismes de commutation dans les mémoires résistives à base d'HfO₂

Tristan Dewolf

► **To cite this version:**

Tristan Dewolf. Nano-caractérisation des mécanismes de commutation dans les mémoires résistives à base d'HfO₂. Electromagnétisme. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2018. Français. NNT : 2018TOU30223 . tel-02316165

HAL Id: tel-02316165

<https://theses.hal.science/tel-02316165>

Submitted on 15 Oct 2019

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

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



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :

Tristan Dewolf

le lundi 24 septembre 2018

Titre :

Nano-caractérisation des mécanismes de commutation dans les mémoires résistives à base d'HfO₂

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED SDM : Physique de la matière - CO090

Unité de recherche :

Service de Caractérisation des Matériaux et des Composants au CEA-LETI

Directeur/trice(s) de Thèse :

Sylvie Schamm-Chardon (CEMES)

Guillaume Audoit (encadrant CEA)

Jury :

Valérie Potin, rapporteuse

Christophe Vallée, rapporteur

Christophe Morancho, examinateur

Serge Blonkoswski, examinateur

Remerciements

Je souhaiterais tout d'abord remercier Jean-Claude Royer et Nicolas Lhermet qui m'ont accueilli sur la PFNC et m'ont permis d'effectuer ma thèse dans cet environnement technologique privilégié.

J'aimerais ensuite remercier mes encadrants : Guillaume, merci de m'avoir appris toutes ces connaissances sur le FIB, pour avoir instauré un climat de confiance et de bonne ambiance tout au long de ces 3 ans et demi de thèse et enfin pour ton implication ma recherche d'emploi post-thèse. Ce fut un plaisir de travailler avec toi ; quant à Sylvie, merci de m'avoir transmis tout ce savoir sur l'EELS et pour tout le travail que tu as fourni pour le traitement des données et pour la rédaction du manuscrit malgré les soucis que tu as pu avoir à cette période. Un grand merci à vous deux.

J'adresse aussi mes remerciements à tout le personnel du service qui fait de la PFNC un environnement de travail agréable et scientifiquement riche, et tout particulièrement aux personnes avec qui j'ai pu travailler ou échanger tout au long de ma thèse : David, Nicolas B, Zineb, Vincent, Nicolas C, Adeline, François, Jean-Paul et tous ceux que j'ai sûrement oublié. Mention spéciale pour David et Nicolas B. Nicolas merci de m'avoir formé sur les TEM et pour toutes les discussions scientifiques que nous avons pu avoir : NBA, rugby etc. David pour ton implication dans ma thèse et d'avoir partagé cette passion commune de la musique électronique. Merci pour vôtres aides, vous avez grandement fait en sorte que cette thèse se déroule bien.

Viens ensuite un remerciement aux collègues de la PFNC et du CEA en général, avec une mention spéciale à « l'office of sins », sans qui cette thèse n'aurait pas été aussi agréable : Lynda, Amandine, Edouard, Alexandra, Julien, Martin, Loic, Victor, Ahmed, Nicolas, Alexandre, Riccardo, Rob, Luis et tous ceux que j'ai oublié.

Merci aussi à tous les amis de Grenoble et d'ailleurs qui m'ont aidé à bien (trop) relâcher la pression en fin de journée ou les weekends pendant ces trois de thèse : Gauthier, Mélanie, Rémi, Flo, Yann, Carole, Esra, Adrien, Marion, Ricain, Marco, Samia, Mathieu, Benz, Tobias, Nicolas, Tata, Lisa et JC. Vous êtes au top les amis.

Pour finir, je veux remercier toute ma famille avec une pensée pour le frangin et la sœur mais surtout pour mes parents. Merci beaucoup de m'avoir soutenu et laissé libre dans mes choix pendant ces longues études. Sans vous je n'en saurais pas là. Merci.

Table des matières

<i>Introduction</i>	1
<i>Chapitre I. Mémoires résistives à base d'oxyde</i>	3
<i>I-A. La technologie mémoire</i>	4
<i>I-A-1. Les mémoires non-volatiles actuelles</i>	7
<i>I-A-2. Les mémoires émergentes</i>	8
<i>I-B. Mémoire à changement de résistance à base d'oxyde (OxRRAM)</i>	12
<i>I-B-1. Principe de fonctionnement</i>	12
<i>I-B-2. Matériaux utilisés dans les OxRRAM</i>	14
<i>I-B-3. Etat de l'art technologique des mémoires OxRRAM</i>	15
<i>I-B-4. OxRRAM développées par le CEA-LETI et STMicroelectronics</i>	17
<i>I-B-4-a) Choix du couple d'électrodes</i>	17
<i>I-B-4-b) Choix de l'oxyde</i>	18
<i>I-C. Mécanisme de commutation de résistance des OxRRAM à base de HfO₂</i>	20
<i>I-C-1. Mise en évidence du mécanisme filamentaire</i>	20
<i>I-C-2. Hypothèses du principe de commutation de résistance des OxRRAM</i>	21
<i>I-C-3. Preuves expérimentales via la nanocaractérisation</i>	27
<i>I-D. Orientation du travail de thèse</i>	36
<i>Chapitre II. Méthodologie expérimentale et informations pour appréhender la mise en évidence du filament conducteur dans une lame mince MET dans le cas de la mémoire TiN/Ti/HfO₂/TiN</i>	39
<i>II-A. Introduction</i>	41
<i>II-B. Empilement mémoire étudié</i>	41
<i>II-C. Evolution dans les architectures : de l'architecture 1R C-AFM à l'architecture 1T1R pour un meilleur contrôle du courant</i>	42
<i>II-C-1. Architecture 1R C-AFM</i>	42
<i>II-C-2. Architecture 1R « classique »</i>	43
<i>II-C-3. Architecture 1T1R</i>	44
<i>II-D. Mesures électriques : de l'AFM en mode conducteur au banc de test</i>	45
<i>II-D-1. Microscopie à force atomique en mode conducteur (C-AFM)</i>	45
<i>II-D-2. Mesures électriques sur banc de test</i>	46

II-D-3. Mesures électriques in-situ TEM.....	47
II-D-4. Limitation du courant : courant de compliance.....	47
II-E. Sonde ionique focalisée	48
II-E-1. Principe.....	49
II-E-2. Préparation des échantillons.....	50
II-E-2-a) Préparation TEM classique	50
II-E-2-b) Préparation TEM « face arrière »	52
II-E-2-c) Les effets de drapage	53
II-F. Microscopie électronique en transmission	55
II-F-1. Principe.....	56
II-F-2. Modes STEM-HAADF, ADF ET BF.....	57
II-F-3. Le mode STEM-EELS	59
II-F-3-a) Principe	59
II-F-3-b) Le spectre EELS.....	59
II-F-3-c) Le spectre-image	61
II-F-3-d) Cartographies de concentrations élémentaires.....	63
II-F-4. Instrumentations et conditions d'analyses.....	67
II-G. Application à l'empilement dans son état initial	69
II-G-1. Cartographies élémentaires	69
II-G-2. Profils extraits des cartographies	71
II-G-3. Structures fines (ELNES et LL)	71
II-H. Conclusion	81
Chapitre III. Etude de la commutation par polarisation AFM en mode conducteur.....	83
III-A. Introduction.....	84
III-B. Etude de l'opération de FORMING	85
III-B-1. Etude du FORMING avec un courant de compliance de 100 μ A.....	86
III-B-1-a) Morphologie après FORMING ($I_{cc}=100 \mu$ A)	86
III-B-1-b) Cartographies et profils de concentration après FORMING ($I_{cc}=100 \mu$ A)	87
III-B-2. Etude du FORMING avec un courant de compliance de 400 μ A.....	90
III-B-2-a) Morphologie après FORMING ($I_{cc}=400 \mu$ A)	90
III-B-2-b) Cartographies et profils de concentration après FORMING ($I_{cc}=400 \mu$ A)	91
III-C. Problèmes rencontrés lors de l'étude	94

III-C-1. Architecture.....	95
III-C-2. Mesures électriques	95
III-D. Conclusion.....	96
Chapitre IV. Nanocaractérisation ex-situ des mémoires 1R polarisées sur banc de mesure.....	99
IV-A. Introduction	100
IV-B. Caractéristiques électriques de l'empilement 1R.....	101
IV-C. Nanocaractérisation STEM-EELS de l'état de référence des empilements 1R 50 et 1R 80	103
IV-D. Nanocaractérisation des cellules mémoires 1R 50 après commutation.....	107
IV-E. Etudes des opérations de FORMING et de RESET sur des mémoires 1R 80	109
IV-E-1. 1. Etude de l'opération de FORMING.....	109
IV-E-1-a) Cartographie STEM-EELS de l'électrode supérieure après FORMING	114
IV-E-1-b) Cartographie STEM-EELS au voisinage de l'oxyde d'hafnium après FORMING	115
IV-E-1-c) Bilan et discussion sur l'étude de l'opération de FORMING.....	119
IV-E-2. Etude de l'opération de RESET	122
IV-E-2-a) Cartographie STEM-EELS de l'électrode supérieure post-RESET	124
IV-E-2-b) Etude STEM-EELS locale autour de l'oxyde d'hafnium post-RESET	125
IV-E-2-c) Bilan et discussion sur l'étude de l'opération de RESET.....	129
IV-F. Conclusion	130
Chapitre V. Nanocaractérisation ex-situ de mémoires 1T1R polarisées sur banc de mesure.	133
V-A. Introduction	134
V-A-1. Caractéristiques électriques 1T1R	134
V-A-2. Analyse structurale en STEM-HAADF d'une cellule mémoire 1T1R 6400 μm^2	135
V-B. Etude du double FORMING de la cellule mémoire 1T1R 6400 μm^2	137
V-B-1. Nanocaractérisation STEM-EELS de la région 1.....	137
V-B-2. Nanocaractérisation STEM-EELS de la région 2.....	142
V-B-3. Etude de la valence du Ti dans la couche HfO ₂ après FORMING (région 1).....	143
V-B-4. Etude corrélée des structures fines LL, ELNES Ti-L _{2,3} et ELNES O-K dans la couche d'oxyde d'hafnium	144
V-B-5. Discussion sur l'étude du double FORMING.....	146
V-B-6. Discussion sur l'origine de double FORMING.....	147

<i>V-C. Conclusion</i>	148
<i>Chapitre VI. Etude du mécanisme de commutation de résistance par polarisation in-situ TEM</i>	149
<i>VI-A. Introduction</i>	150
<i>VI-B. Présentation du porte-objet in-situ TEM Nanofactory</i>	150
<i>VI-C. Préparation de la lame TEM in-situ et conditions de polarisation</i>	151
<i>VI-D. Caractérisation de la polarisation in-situ</i>	154
<i>VI-D-1. Topographie et état chimique de la cellule avant et après polarisation in-situ</i>	154
<i>VI-D-2. Discussion</i>	158
<i>VI-D-3. Commentaires sur l'opération de RESET in-situ</i>	158
<i>VI-E. Conclusion</i>	159
<i>Conclusions de l'étude</i>	161
<i>Perspectives</i>	165
<i>Annexes</i>	167
<i>Bibliographie</i>	173
<i>Publications et communications de l'auteur</i>	183

Introduction

Les besoins en stockage de l'information ne cessent d'augmenter depuis le développement d'internet et la démocratisation des smartphones. Historiquement dominé par les mémoires volatiles, le marché des mémoires a évolué ces dernières années avec l'émergence des mémoires non volatiles et les centres de stockage de masse (Data center). Aujourd'hui, les mémoires non-volatiles se partagent équitablement le marché des mémoires à semi-conducteurs avec les mémoires volatiles.

Le marché de la mémoire non-volatile est actuellement dominé par les mémoires FLASH en raison de leur haute densité d'intégration et de leur faible coût de production. La mémoire FLASH repose sur le stockage/déstockage d'électrons dans la grille de transistor. La course à la miniaturisation de ces dernières années, ayant permis d'augmenter drastiquement les capacités de stockage de ces mémoires, pose maintenant problème. En réduisant ses dimensions, la grille flottante devient perméable aux électrons. Les performances de la mémoire diminuent. Pour pallier ce problème, cette technologie fait l'objet d'améliorations pour satisfaire la réduction de taille. En parallèle, de nouvelles mémoires dites émergentes apparaissent. Elles reposent sur de nouveaux matériaux et architectures mémoires. Elles incluent les FRAM (Ferroelectric Random Access Memory) qui utilisent la polarisation permanente du matériau actif et les MRAM (Magnetic RAM)/PCRAM (Phase Change RAM)/RRAM (Resistive RAM) qui reposent sur un changement réversible de la résistance du matériau actif.

Parmi les RRAM, les OxRRAM (Oxide RRAM) présentent des performances intéressantes. Elles possèdent une structure simple M-I-M (Métal-Isolant-Métal), où l'isolant est un oxyde métallique. Elles sont un sérieux candidat pour le remplacement des mémoires FLASH. Cependant, elles présentent de fortes variabilités sur un état de résistance qui lui empêche d'atteindre des performances aux moins équivalentes aux mémoires FLASH. La compréhension du mécanisme de commutation de résistance des OxRRAM est nécessaire pour optimiser ces dispositifs.

L'hypothèse première, depuis largement acceptée dans la communauté scientifique, est que le changement de résistance repose sur la création/destruction d'une région conductrice nanométrique dans le matériau actif. Cependant, la taille, la forme ou encore la composition chimique de cette zone de conduction restent à clarifier. L'objectif de cette thèse consiste donc à améliorer la compréhension du mécanisme de commutation de résistance dans le cas d'un empilement mémoire TiN/Ti/HfO₂/TiN.

Ce manuscrit est composé de six chapitres.

Le premier chapitre introduit les OxRRAM parmi les mémoires non volatiles émergentes. Le choix de l'empilement étudié est justifié ainsi que l'état de l'art théorique et expérimental sur les mécanismes

de commutation proposés pour l'oxyde HfO_2 . La microscopie électronique en transmission apparaît comme une technique de choix pour l'analyse du changement de résistance des OxRRAM.

Le second chapitre décrit les différentes architectures étudiées dans cette thèse ainsi que les méthodes expérimentales mises en œuvre pour les mesures électriques et la préparation de lame TEM par faisceau d'ions focalisés. La méthodologie pour exploiter les résultats des analyses STEM-EELS est illustrée sur un empilement de référence.

Les chapitres III, IV, V et VI présentent les résultats obtenus sur les différentes architectures étudiées. Elles évoluent au cours des chapitres pour aborder différemment la caractérisation électrique.

Dans le chapitre III, les mémoires 1R sont commutées à l'aide d'un AFM en mode conducteur. L'utilisation de l'AFM permet à la fois de repérer les cellules mémoires et d'injecter localement du courant. Seule l'opération de FORMING est étudiée dans ce chapitre. Des modifications physico-chimiques sont observées en STEM-EELS. Ce travail représente la première année de thèse. La méthode de polarisation par pointe AFM est ensuite abandonnée pour mieux contrôler les caractérisations électriques.

Dans le chapitre IV, les caractérisations électriques de dispositifs 1R sont réalisées sur banc de test. Les opérations de FORMING et de RESET sont étudiées. Les cellules mémoires présentent des modifications physico-chimiques marquées qui permettent d'entrevoir les mécanismes de passage de l'état de faible résistance à celui de haute résistance et réciproquement.

Le chapitre V présente une étude de cas où l'OxRRAM est intégré avec un transistor (architecture 1T1R). Le contrôle optimal du courant permet de confirmer les causes du passage à l'état de faible résistance après FORMING, mises en évidence de façon amplifiée auparavant, et de proposer un mécanisme de commutation.

Dans le chapitre VI, une approche différente est mise en place pour polariser et étudier la mémoire. A l'aide d'un porte-objet dédié, la mémoire est commutée dans le microscope électronique à transmission. Le protocole de préparation d'échantillon spécifique à cette technique est présenté ainsi que les premiers résultats d'analyse *in-situ*.

Nous concluons en dressant le bilan de ce travail et en présentant quelques perspectives.

Chapitre I. Mémoires résistives à base d'oxyde

Table des matières:

<i>I-A. La technologie mémoire.....</i>	<i>4</i>
<i>I-A-1. Les mémoires non-volatiles actuelles</i>	<i>7</i>
<i>I-A-2. Les mémoires émergentes</i>	<i>8</i>
<i>I-B. Mémoire à changement de résistance à base d'oxyde (OxRRAM)</i>	<i>12</i>
<i>I-B-1. Principe de fonctionnement</i>	<i>12</i>
<i>I-B-2. Matériaux utilisés dans les OxRRAM</i>	<i>14</i>
<i>I-B-3. Etat de l'art technologique des mémoires OxRRAM.....</i>	<i>15</i>
<i>I-B-4. OxRRAM développées par le CEA-LETI et STMicroelectronics</i>	<i>17</i>
<i>I-B-4-a) Choix du couple d'électrodes.....</i>	<i>17</i>
<i>I-B-4-b) Choix de l'oxyde.....</i>	<i>18</i>
<i>I-C. Mécanisme de commutation de résistance des OxRRAM à base de HfO₂.....</i>	<i>20</i>
<i>I-C-1. Mise en évidence du mécanisme filamentaire.....</i>	<i>20</i>
<i>I-C-2. Hypothèses du principe de commutation de résistance des OxRRAM.....</i>	<i>21</i>
<i>I-C-3. Preuves expérimentales via la nanocaractérisation</i>	<i>27</i>
<i>I-D. Orientation du travail de thèse.....</i>	<i>36</i>

I-A. La technologie mémoire

L'avènement du numérique dans les années 60 permet la commercialisation des premiers ordinateurs destinés aux entreprises. Très vite, l'informatique se développe dans tous les domaines de la société (science, économie, armée, santé) ce qui se traduit par une augmentation importante de la demande en traitement de l'information. Dans les années qui suivent, plusieurs événements vont porter la révolution numérique : création du premier microprocesseur par Intel ; mise en réseau des premiers ordinateurs qui marque la genèse d'internet ; commercialisation des micro-ordinateurs, des disques compacts, des baladeurs numériques ou encore des consoles de jeux (années 80). C'est au cours des années 90 que le numérique explose littéralement avec le développement d'internet et des premiers « smartphones » qui intègrent plusieurs fonctions dans un même appareil (téléphone, appareil photo, radio). En 2000, internet se démocratise et s'ouvre au monde. Dès lors, le numérique prend une place de plus en plus importante dans la vie de tous les jours. L'accès à tout type de données (audio, numérique, information) est simplifié. En parallèle, la course à la miniaturisation permet de développer et d'améliorer les performances de ces objets numériques tout en les rendant de plus en plus accessibles. En 2016, 46% de la population mondiale utilise internet et 51% de la population possède un téléphone portable, selon le site « we are social » qui recense les statistiques mondiales liées au numérique (Figure I-1).

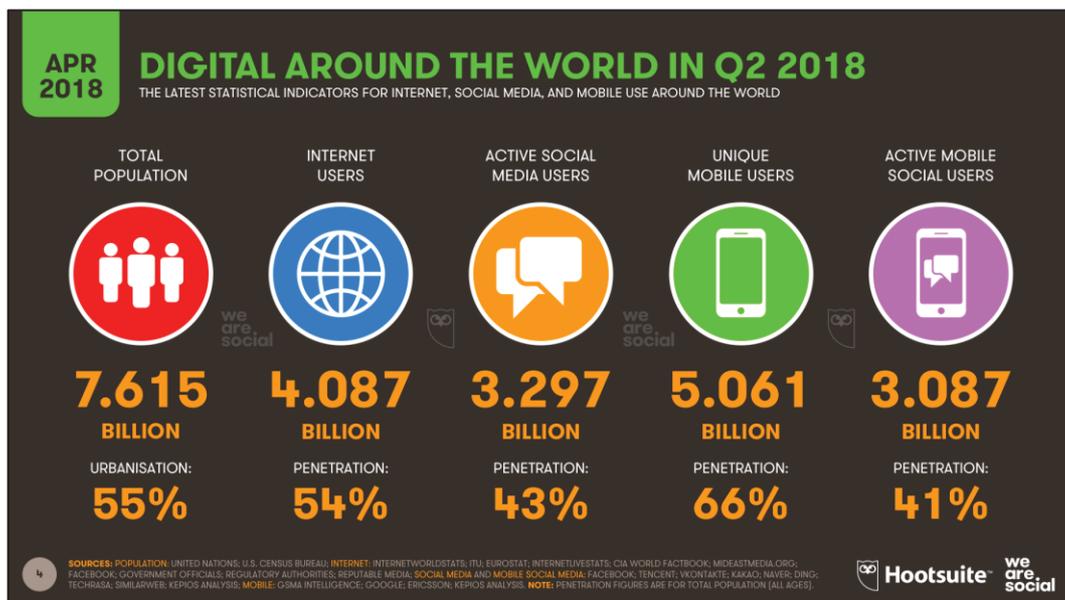


Figure I-1: Aperçu de certaines statistiques numériques mondiales en Janvier 2018 [wearesocial].

Les quantités de données échangées explosent. « Le volume mondial d'informations de l'univers numérique tiendrait aujourd'hui dans une pile de tablettes (de 128 gigaoctets) de 253 704 kilomètres,

soit 2/3 de la distance entre la Terre et la Lune. Il faudrait 6,6 piles comme celle-ci en 2020 » selon un communiqué de presse de 2013 de IDC (premier groupe mondial de conseil et d'études sur les marchés des technologies de l'information) en partenariat avec Dell EMC (entreprise américaine de logiciels et de systèmes de stockage, ancien leader mondial du stockage en 2010). L'essentiel de l'information est généré aujourd'hui par l'Homme et avec le développement des objets connectés, ce volume d'information va littéralement exploser au cours des prochaines années. Cette augmentation continue de l'information soulève un problème important quant à la capacité de stockage de ces données. Le développement des performances des mémoires et des moyens de stocker l'information est devenu un enjeu majeur du secteur de la microélectronique. Les mémoires vives, à accès non séquentiel, appelées RAM (Random Access Memory) sont les éléments de base de ce stockage. Le nombre de publications sur ces mémoires qui ne cesse d'augmenter depuis plus de 30 ans témoigne de l'intérêt que la communauté scientifique leur porte (Figure I-2).

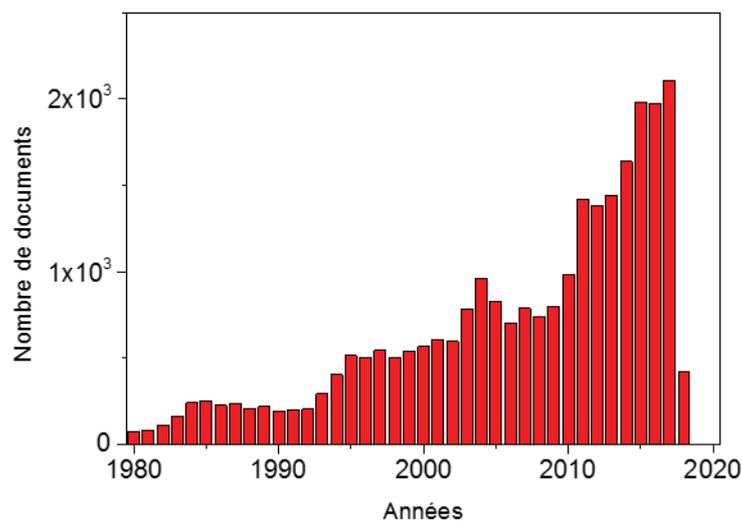


Figure I-2: Intérêt pour les mémoires RAM dans la communauté scientifique. Recherche pour les mots « Random Access Memory » sur Scopus entre 1980 et 2018.

Il existe deux types de mémoires RAM : les mémoires volatiles et les mémoires non-volatiles (Figure I-3). Ces deux catégories sont basées sur la technologie CMOS (Complementary Metal-Oxide-Semiconductor). Les mémoires volatiles, comprenant essentiellement les DRAM (Dynamic RAM) et les SRAM (Static RAM), sont des composants qui gardent leur information seulement lorsqu'ils sont sous tension. Une fois éteinte, l'information contenue dans ce type de mémoire est perdue. Elles sont utilisées pour stocker temporairement toutes sortes de données ou de programmes en cours de traitement. Par exemple, lorsqu'un programme est lancé (installé et stocké à l'origine sur le disque dur), l'ordinateur le stocke temporairement dans la mémoire RAM ce qui lui permet d'y avoir accès beaucoup plus rapidement que sur le disque dur (la lecture étant beaucoup plus lente sur celui-ci). La

deuxième catégorie de mémoire, non-volatile, est capable de stocker de l'information durant une longue période sans alimentation électrique. Elle est utilisée pour le stockage de données, comme le fait un disque dur. Ces deux technologies mémoire, complémentaires, sont en général combinées dans les « smartphones » ou les ordinateurs.

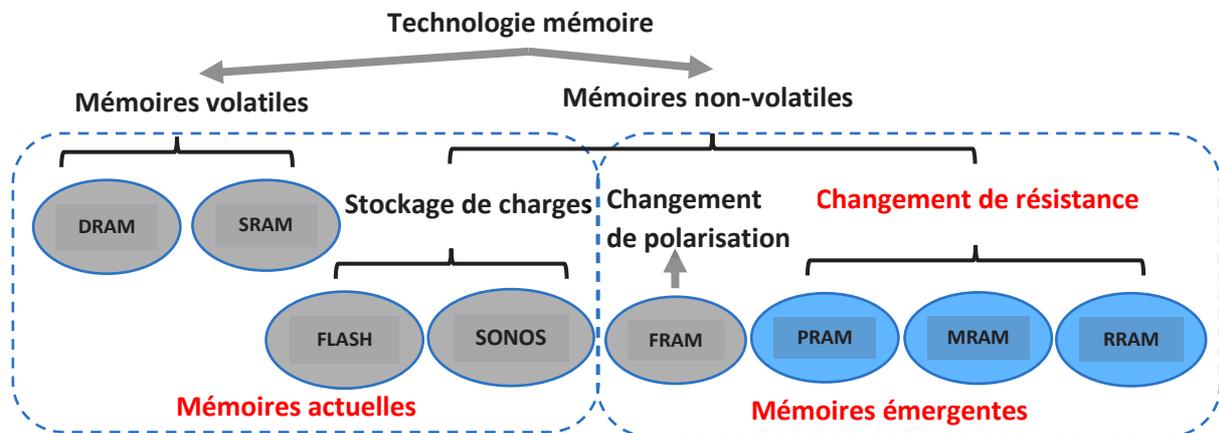


Figure I-3: Classification des principales technologies mémoires, adapté de [Salvo 2011].

Actuellement, les DRAM et les mémoires FLASH se partagent le marché mondial (Figure I-4) [Yole_Développement 2013]. Les DRAM ont l'inconvénient d'être volatiles, néanmoins elles possèdent des vitesses d'opération élevées et présentent une bonne endurance. La technologie FLASH domine le marché des mémoires non-volatiles en raison de sa haute densité d'intégration et de son bas coût de fabrication.

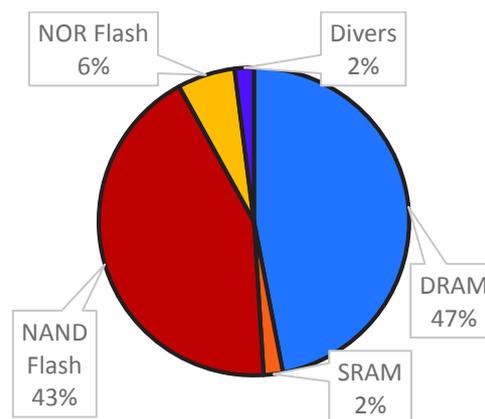


Figure I-4: Répartition du marché mondial de la mémoire en 2012, tiré de [Yole_Développement 2013].

Dans la suite du manuscrit, nous nous intéressons plus particulièrement aux mémoires non volatiles actuelles, à leurs limites et aux solutions développées pour pallier leurs problèmes.

I-A-1. Les mémoires non-volatiles actuelles

La demande en mémoires non-volatiles est en constante augmentation depuis l'explosion du numérique. De plus en plus d'appareils électroniques utilisent des dispositifs de stockage de l'information. La technologie FLASH employée aujourd'hui s'appuie sur un principe développé en 1967 par Kahng and Sze qui ont introduit le concept de grille flottante [Kahng 1967]. Le principe de fonctionnement de la mémoire FLASH repose ainsi sur le stockage/déstockage d'électrons dans la grille flottante (silicium polycristallin) du transistor MOS (Figure I-5). Le transistor comporte deux grilles, la grille supérieure dite grille de contrôle et la grille inférieure dite grille flottante qui est isolée électriquement entre une couche d'oxyde de contrôle et une couche d'oxyde tunnel. Le tout est placé sur un substrat comprenant deux électrodes, la source et le drain. L'opération d'écriture de la mémoire consiste à appliquer une forte tension positive sur la grille de contrôle en faisant passer un courant dans le canal entre la source et le drain. Le champ électrique créé réduit alors la barrière de potentiel de l'oxyde tunnel et les électrons qui circulent dans le canal peuvent traverser l'oxyde par effet tunnel et charger la grille flottante qui se trouve alors dans l'état logique 0. L'opération d'effacement consiste à réinjecter les électrons de la grille flottante dans le substrat par l'application d'une forte tension négative sur la grille de contrôle. La grille flottante est alors dans l'état logique 1. La lecture s'effectue en mesurant le courant entre la source et le drain pour une tension intermédiaire.

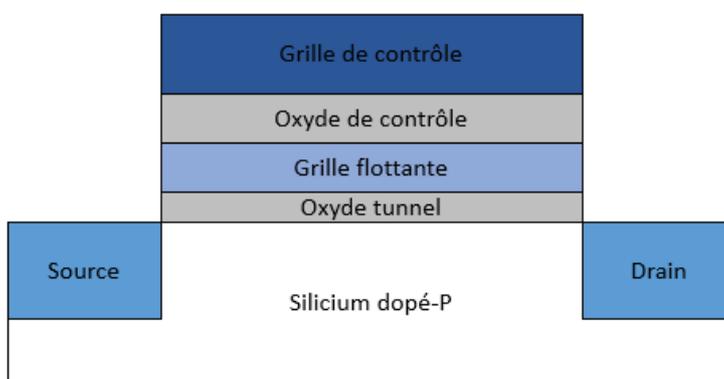


Figure I-5: Schéma d'une mémoire à grille flottante (FLASH).

Avec le développement de nouvelles technologies et l'amélioration des techniques d'alignement ou de lithographie, la technologie FLASH n'a pas été épargnée par la course à la miniaturisation. Depuis plus de 20 ans, la réduction continue des dimensions des cellules mémoires FLASH a permis d'augmenter drastiquement les capacités de stockage mais pose maintenant des limitations au développement de ces mémoires. En effet, réduire les dimensions des cellules implique de diminuer en même temps l'épaisseur de l'oxyde tunnel (t_{ox}) pour maintenir une capacité (C_{ox}) constante :

$$C_{ox} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{ox} S}{t_{ox}}$$

avec ϵ_0 la permittivité du vide, ϵ_{ox} la constante diélectrique de l'oxyde et S la surface des électrodes. Or, en dessous d'une épaisseur de 8 nm, l'oxyde tunnel en SiO_2 ne permet plus d'éviter les pertes de charge et les 10 ans de rétention imposés aux constructeurs ne sont plus assurés. Pour pallier ce problème, la technologie FLASH fait l'objet d'améliorations comme l'utilisation d'oxyde à forte constante diélectrique (HfO_2 , HfAlO) ce qui permet de retrouver des épaisseurs d'oxyde tunnel plus élevées limitant ainsi les courants de fuite et augmentant la rétention de l'information. D'autres approches comme les mémoires SONOS (Silicon Oxide Nitride Oxide Silicon) sont proposées. Ces mémoires reprennent le principe du piégeage de charge des mémoires FLASH mais celui-ci se fait dans une couche de nitrure, réduisant significativement les courants de fuite et le stress induit par ceux-ci comparé à SiO_2 avec le même EOT (Equivalent Oxide Thickness) [Ma 2007].

Parallèlement à ces améliorations de la technologie FLASH, le besoin de technologies alternatives et aussi moins coûteuses s'est fait sentir. Des mémoires dites émergentes sont développées.

I-A-2. Les mémoires émergentes

Les mémoires émergentes sont proposées pour remplacer les mémoires à grille flottante conventionnelles. Leur principe ne repose plus sur le piégeage d'électrons mais sur un changement de polarisation ou de résistance, levant le frein de la miniaturisation de la cellule mémoire. De plus, elles ont l'avantage d'être basées sur un empilement M-I-M (Métal-Isolant-Métal) (deux électrodes au lieu de trois) ce qui les rend facilement intégrables, et qui plus est, au niveau d'interconnexion BEOL (Back-End of Line), simplifiant les procédés de fabrication. Ces mémoires émergentes incluent les FRAM, les MRAM, les PCRAM et les RRAM.

Mémoire ferroélectrique (FRAM) : au-dessus de la température de Curie, les matériaux ferroélectriques présentent un comportement paraélectrique (ils agissent comme un isolant classique sans effet de polarisation). Pour des températures inférieures à la température de Curie, le réseau cristallin se déforme le long d'un axe. Ceci induit l'existence de deux états stables de part et d'autre de la cellule unitaire le long de l'axe allongé qui s'accompagne d'un décalage du barycentre des charges positives et négatives (cation versus anions). Le matériau possède alors un dipôle électrique permanent qui peut être renversé sous l'action d'un champ électrique. Les mémoires ferroélectriques exploitent ce phénomène au sein d'une pérovskite, généralement du PZT ($\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$). L'effet mémoire s'obtient par application d'un champ électrique sur le matériau actif. Le déplacement des

atomes de Zirconium et de titane sous l'effet du champ électrique induit les deux états de polarisation. Ceux-ci servent à coder l'information (Figure I-6).

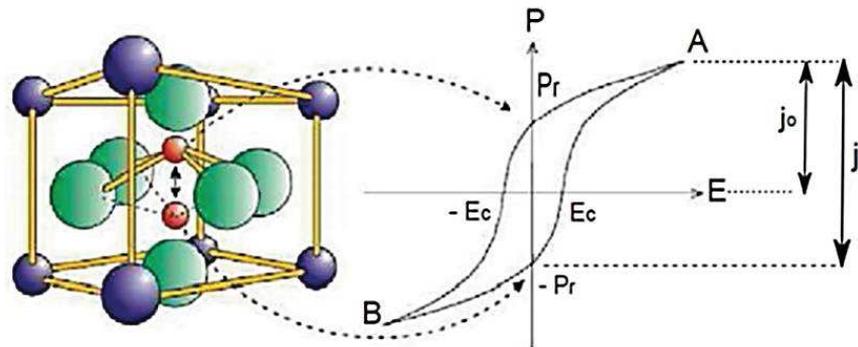


Figure I-6: Principe de fonctionnement d'une mémoire FRAM. L'application d'un champ électrique sur le cristal de PZT entraîne le déplacement de l'atome central, permettant de coder les deux états de la mémoire [Hubert 2013].

Les MRAM, les PCRAM et les RRAM reposent sur un changement réversible de la résistance du matériau actif :

Mémoire magnétique (MRAM) : les MRAM peuvent être vues comme la version magnétique des FRAM. Elles utilisent deux états magnétiques stables d'un matériau ferromagnétique pour coder l'information. Deux types de MRAM existent : les MTJ RAM (Magnetic Tunnel Junction RAM) et les STT RAM (Spin-Transfer Torque RAM) (Figure I-7). Dans les structures MTJ, une fine couche de diélectrique est intercalée entre deux couches ferromagnétiques formant une jonction tunnel magnétique [Reohr 2002]. La direction d'aimantation de l'une des deux couches (appelée couche de référence) est fixée par couplage ferromagnétique-antiferromagnétique entre la couche de référence et une couche antiferromagnétique. La seconde couche, agissant comme la couche de stockage, peut basculer, sous l'effet d'un champ magnétique, de la configuration parallèle à antiparallèle par rapport à la couche de référence. Un courant tunnel passe à travers la couche de diélectrique d'une couche magnétique à l'autre lors du fonctionnement de la mémoire. Si l'orientation de l'aimantation de la couche de stockage est identique à celle de la couche de référence, la diffusion des électrons est favorisée. La mémoire MJT est dans un état de faible résistance. Si la direction d'aimantation de la couche de stockage est opposée à la couche de référence, la résistance sera plus élevée. Dans le cas de STT RAM, l'orientation de la couche de stockage est modifiée par un courant polarisé en spin plutôt qu'un champ magnétique externe comme pour les MTJ RAM. Les électrons avec une direction de spin se déplacent de la couche de référence, traversant la couche de diélectrique, jusqu'à la couche de stockage. Le spin de ces électrons affecte la direction de magnétisation de la couche de stockage, capable de basculer d'une configuration parallèle à antiparallèle et inversement par rapport à la couche de référence. C'est

l'effet « spin-transfert torque ». La polarisation de la couche de stockage est commutée lorsque le courant excède un certain seuil.

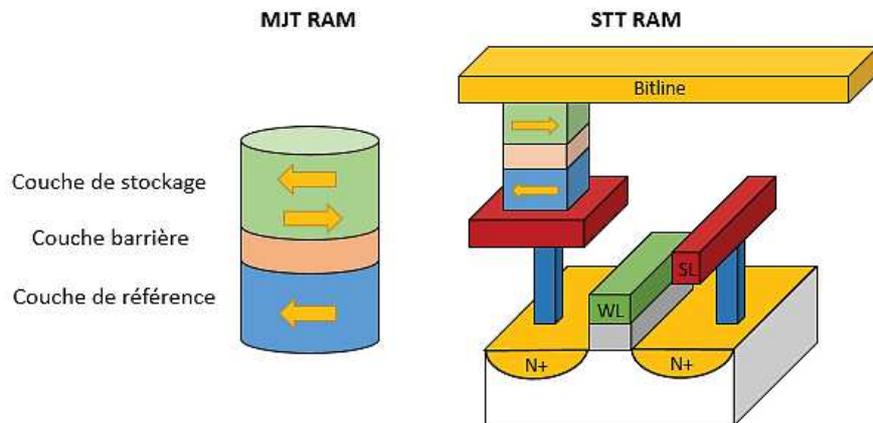


Figure I-7: Schéma d'une MJT RAM et d'un STT RAM intégré avec un transistor. Les flèches jaunes représentent les directions de polarisation des couches magnétiques, l'orientation magnétique de la couche de stockage étant modulable, tiré de [mram-info].

Mémoire à changement de phase (PCRAM) : le principe des PCRAM utilise la dépendance entre la résistance d'un matériau et sa phase. Généralement, les matériaux utilisés sont des alliages à base de chalcogénures comme le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Ils ont l'avantage de pouvoir changer rapidement de phase, et ceci de manière réversible, passant d'un état amorphe de haute résistance à un état cristallin de faible résistance par chauffage. Une PCRAM est composée d'une couche d'alliage à base de chalcogénure et d'un élément résistif capable de chauffer (le pilier), intercalés entre deux électrodes (Figure I-8 a)). Le changement de phase du matériau actif est induit par des impulsions électriques appliquées sur la cellule. Si le dispositif est initialement dans un état cristallin de faible résistance, l'amorphisation du chalcogénure est réalisée par élévation de la température du matériau au-dessus de sa température de fusion par effet Joule, suivi d'une chute de température rapide pour obtenir une phase amorphe désordonnée. Le retour à l'état cristallin est obtenu en chauffant le matériau au-dessus de sa température de cristallisation sans dépasser sa température de fusion (Figure I-8 b)).

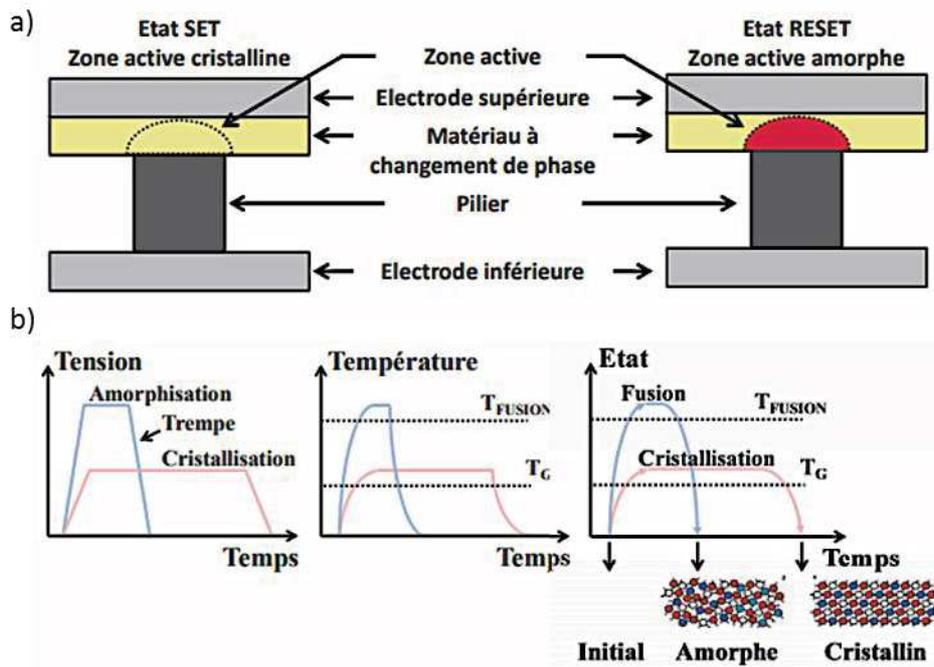


Figure I-8: a) Schéma d'une PCRAM dans ses deux états, b) Représentation schématique des impulsions électriques à appliquer sur les cellules PCRAM pour les programmer (gauche), évolutions temporelles de la température (centre) et des états correspondants du matériau (droite), tiré de [Hubert 2013].

Mémoire résistive (RRAM) : le principe des RRAM repose sur un changement réversible de résistance du matériau actif par création/destruction d'une zone de conduction entre les deux électrodes. Il existe deux types de mémoires résistives : les CBRAM (Conductive Bridge RAM) et les OxRRAM (Oxide Resistive RAM). Dans le cas des CBRAM, le matériau actif est incorporé entre deux électrodes métalliques. L'une des deux électrodes est inerte. L'autre électrode va réagir avec le matériau actif lorsqu'une tension est appliquée à la mémoire. Le champ électrique appliqué va entraîner une électromigration du matériau de l'électrode pour former (ou détruire) un filament métallique conducteur entre les deux électrodes (d'où la notion de pont conducteur). Les premières générations de CBRAM avaient pour matériau actif des chalcogénures, de type GeS_2 ou GeSe , avec une électrode active en Argent (Figure I-9). Depuis une nouvelle génération de CBRAM composée d'oxydes (HfO_x , GdO_x , Ta_2O_5) s'est développée avec une électrode active à base de Cuivre (CuTeGe , CuTe_x) [Guy 2014, Saadi 2016]. Les OxRRAM ressemblent au CBRAM de seconde génération du point de vue de l'intégration d'oxydes comme matériau actif (Al_2O_3 [Kim 2008], TiO_2 [Fujimoto 2006, Yoshida 2007], ZrO_2 [Lin 2007], HfO_2). En revanche, les électrodes ne participent à priori pas au mécanisme de commutation de résistance. L'oxygène jouant un rôle certain dans ces mémoires, les électrodes sont choisies en fonction de leur capacité à s'oxyder (Ti, TiN). L'application d'une tension va moduler la résistance du dispositif mémoire en créant ou détruisant un filament conducteur. Cependant, la nature exacte et la physique impliquée dans la formation/destruction de ce chemin conducteur restent

méconnues de nos jours. Elles font l'objet de ce travail de thèse. Nous nous focalisons donc sur ce type de mémoire à base d'oxyde binaire.

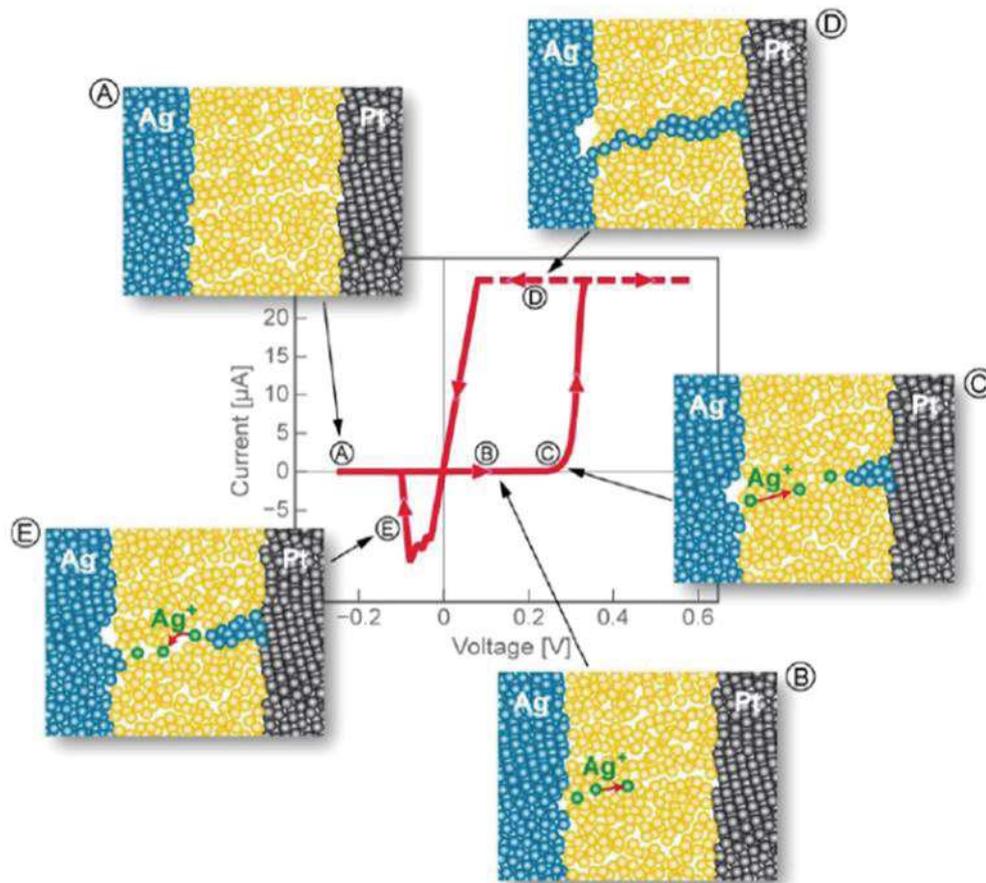


Figure I-9: Illustration du mécanisme de commutation des CBRAM [Barci 2016].

I-B. Mémoire à changement de résistance à base d'oxyde (OxRRAM)

I-B-1. Principe de fonctionnement

Comme nous venons de le voir, une OxRRAM est une structure M-I-M capable de changer de résistance à l'application d'une tension (Figure I-10) [Waser 2009]. Le principe de ces mémoires repose sur une transition réversible d'un état de haute résistance (HRS pour High Resistance State) à un état de faible résistance (LRS pour Low Resistance State) du matériau actif.

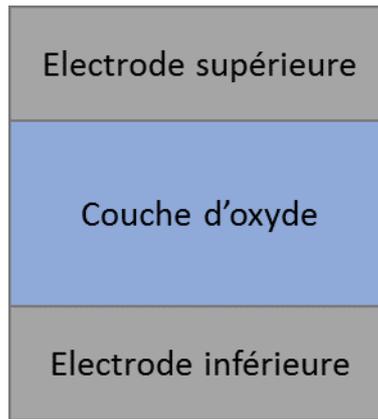


Figure I-10: Schéma illustrant l'empilement M-I-M utilisé dans les mémoires OxRRAM.

A l'état initial, celui-ci est isolant (état PRS pour Pristine Resistance State). Une première étape est nécessaire pour conditionner la mémoire afin de pouvoir effectuer ensuite les opérations d'écriture et d'effacement. Il s'agit du processus de FORMING qui consiste en l'application d'une contrainte électrique contrôlée sur la mémoire afin de générer l'état LRS. Cette contrainte crée un claquage partiel et réversible du matériau actif. L'isolant peut ensuite commuter de manière réversible entre les deux états de résistance stables LRS et HRS. Ils correspondent respectivement aux valeurs logiques « 0 » et « 1 » utilisées pour coder l'information. L'information s'écrit en commutant la résistance du matériau actif de l'état HRS à l'état LRS. Cette opération est appelée SET. L'opération inverse de suppression de l'information, appelée RESET, consiste en la commutation de résistance de l'état LRS à l'état HRS.

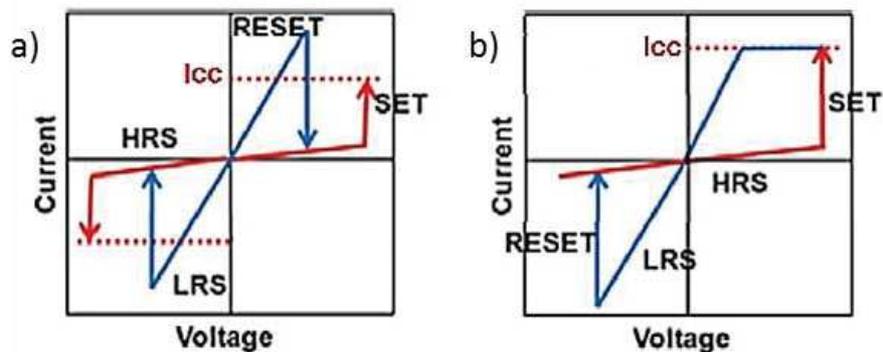


Figure I-11: Mode de fonctionnement d'une mémoire résistive a) mode unipolaire, b) mode bipolaire.

Il existe deux modes de fonctionnement de la mémoire en fonction des matériaux qui la constituent. La Figure I-11 représente les courbes $I(V)$ de ces modes appelés unipolaires et bipolaires. Lorsque les tensions des opérations de SET et de RESET sont de même signe, le changement de résistance est unipolaire. A l'inverse, si les tensions sont de signes opposés, le changement de résistance est bipolaire. Il est également possible que la mémoire fonctionne dans les deux modes. Ce comportement

intermédiaire est qualifié de non-polaire. Une limitation de courant (de quelques centaines de μA), notée I_{CC} , est imposée lors des étapes de FORMING et de SET afin d'éviter le claquage irréversible de l'oxyde. Sans cette limitation, le matériau isolant commute vers un état conducteur permanent. L'opération de lecture est une mesure de résistance. Pour cela, une tension de faible amplitude est appliquée ($|V_{\text{lecture}}| < |V_{\text{SET}}|$ et $|V_{\text{lecture}}| < |V_{\text{RESET}}|$) de manière à mesurer le courant qui passe à travers la cellule. Pour une tension donnée (en valeur absolue), le courant qui passe dans la cellule dans l'état LRS est supérieur à celui qui passe dans la cellule dans l'état HRS.

I-B-2. Matériaux utilisés dans les OxRRAM

Les propriétés de la mémoire OxRRAM dépendent en grande partie des matériaux qui constituent les différentes couches de l'empilement M-I-M (Fig.I-10). De nombreuses combinaisons de matériaux ont été réalisées pour fabriquer des mémoires OxRRAM. Les éléments utilisés comme électrodes ou leurs oxydes comme couche isolante sont indiqués dans le tableau périodique des éléments de la Figure I-12 :

- Electrodes : les métaux les plus couramment utilisés sont le platine ou le titane ; ces électrodes peuvent jouer un rôle ou non dans le mécanisme de commutation, elles sont alors dites actives ou inertes, respectivement.
- Couche isolante : la commutation de résistance a été observée dans plusieurs oxydes de métaux de transition et certains oxydes des métaux de la série des lanthanides.

Tableau Périodique

1 H																	2 He														
3 Li	4 Be	intégré dans les oxydes présentant une commutation de résistance										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne														
11 Na	12 Mg	métal utilisé comme électrode										13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar														
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr														
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe														
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn														
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt																							
																		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
																		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Figure I-12: Tableau périodique précisant les éléments intégrés dans des dispositifs RRAM en tant qu'électrode ou isolant, tiré de [Wong 2012].

I-B-3. Etat de l'art technologique des mémoires OxRRAM

Le changement de résistance d'oxydes tels que NiO, SiO₂ ou Al₂O₃ est connu depuis les années 1960 [Gibbons 1964, Hickmott 1962]. Très vite ce phénomène intéresse la communauté scientifique et dès 1971, Simmons propose d'utiliser ces oxydes pour fabriquer des dispositifs mémoires [Simmons 1971]. La technologie Flash dominant le marché jusqu'à ce jour, le développement des mémoires à changement de résistance est resté en retrait pendant longtemps. Cependant, à l'approche des limites physiques de la technologie Flash, l'intérêt pour les mémoires OxRRAM s'accroît à partir des années 2000. Dès lors, de nombreux acteurs académiques et industriels apportent leur contribution à la compréhension et au développement de ce type de mémoire. La Figure I-13 regroupe les principaux acteurs travaillant sur le développement des mémoires RRAM, depuis la modélisation du mécanisme jusqu'à l'intégration 3D des mémoires.

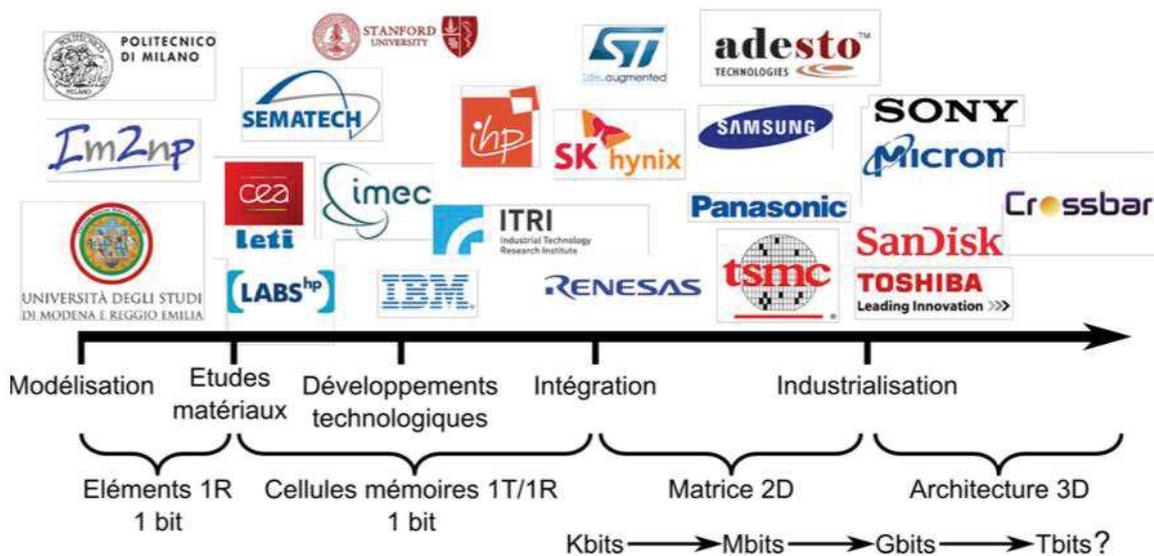


Figure I-13: Principaux acteurs académiques et industriels travaillant sur les mémoires RRAM [Cabout 2014].

IBM [Beck 2000] et Samsung [Baek 2004] sont parmi les premiers groupes industriels à intégrer des mémoires résistives dans un environnement CMOS. Ces premières exploitations du phénomène de commutation de résistance ont depuis encouragé le développement de matrices mémoires (intégration d'un nombre important de cellules mémoires) et de démonstrateurs industriels : 8 méga-bits pour Panasonic qui a depuis commencé la commercialisation d'OxRRAM 1T1R intégrées au nœud technologique 180 nm [Kawahara 2012], 4 méga-bits pour TSMC [Chang 2012] ou encore 256 kilo-bits de Hynix Semiconductor. Parmi les réalisations les plus récentes, on peut citer les démonstrateurs de Panasonic, Toshiba et Scandisk ou encore de Winbond :

- Panasonic a démontré en 2015 la fiabilité de matrices 2 méga-bits de 40 nm (10^5 cycles et 10 ans de rétention à 85°C) ainsi que la faisabilité d'une cellule mémoire de 20 nm à base de Ir/Ta₂O₅/TaO_x/TaN (Figure I-14a) [Hayakawa 2015] ;
- Toshiba et Sandisk ont développé un démonstrateur de 32 giga-octets intégré au nœud technologique 24 nm (Figure I-14b) [Liu 2013] ;
- enfin Winbond a présenté en 2016 la faisabilité de mémoires 1 méga-bits compatibles avec la technologie CMOS au nœud 90 nm à base de TiN/Ti/HfO₂/TiN pour des applications objets connectés (Figure I-14 c) [ChiaHua 2016] ;
- Le CEA-LETI étudie également les mémoires résistives à base d'oxyde dont la structure est présentée dans la partie suivante [Cagli 2011, Piccolboni 2016].

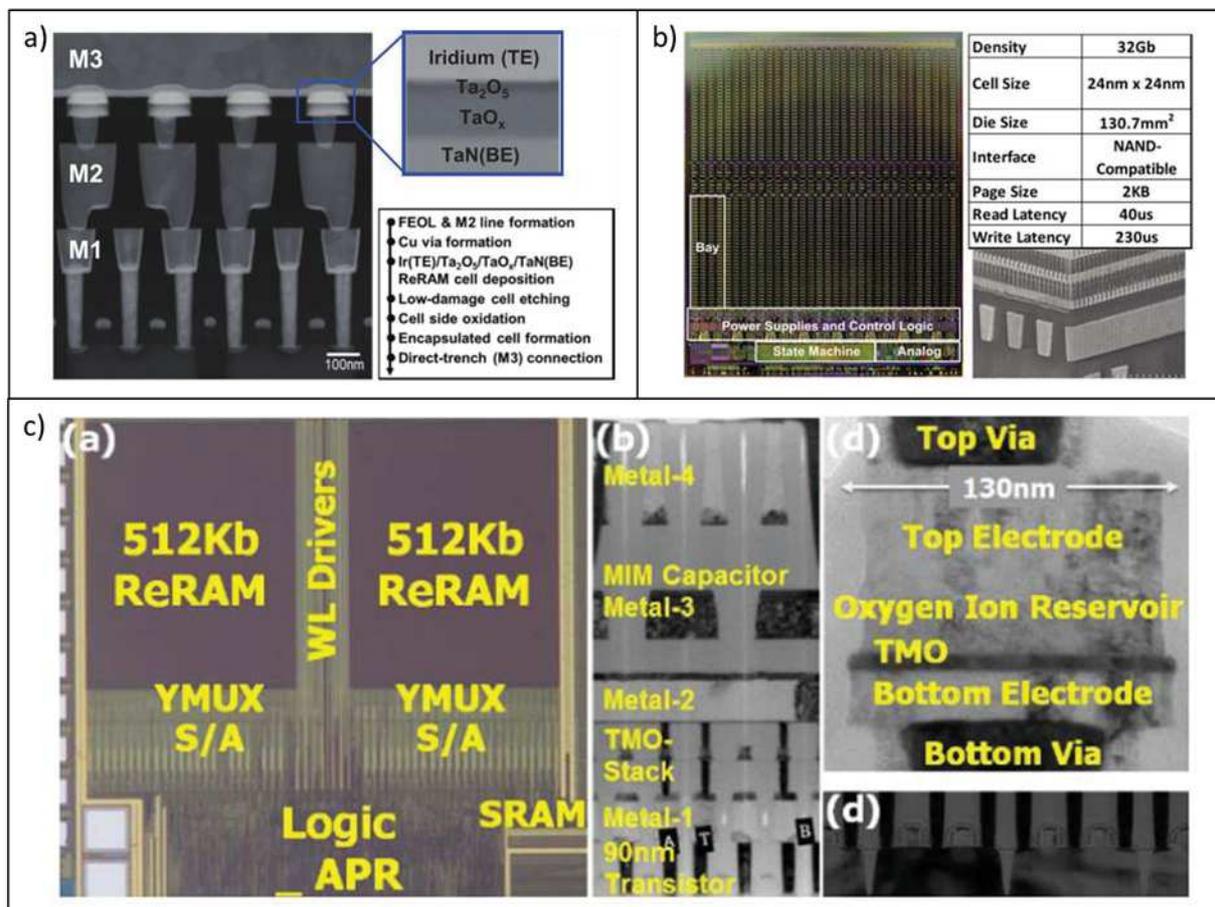


Figure I-14: a) Coupe TEM de l'empilement Ir/Ta₂O₅/TaO_x/TaN et procédé de fabrication de mémoires de 40 nm par Panasonic [Hayakawa 2015], b) Micrographie, vue transversale MEB et caractéristiques du démonstrateur présenté par Toshiba et Sandisk [Liu 2013], c) Micrographie et coupes TEM du dispositif mémoire à base TiN/Ti/HfO₂/TiN développé par Winbond [ChiaHua 2016].

I-B-4. OxRRAM développées par le CEA-LETI et STMicroelectronics

Le choix de l'empilement développé par le CEA-LETI ainsi que ses performances a été réalisé lors du travail de thèse de Thomas Cabout [Cabout 2014]. Sa méthodologie a consisté à effectuer une comparaison entre électrodes inertes (Pt) et oxydables (Ti, TiN) sur la base des caractéristiques électriques et des performances de structures 1R intégrant un oxyde d'hafnium. Ensuite, à partir de l'étude des performances d'empilements 1R et 1T1R contenant le couple de métaux choisi, différents oxydes ont été testés afin d'identifier l'empilement résistif présentant les meilleures performances pour une application mémoire. Les empilements mémoires sont notés dans l'ordre "électrode supérieure/oxyde/électrode inférieure". Cette notation sera utilisée pour tout le manuscrit.

I-B-4-a) Choix du couple d'électrodes

Les couples d'électrodes étudiés sont les suivants (électrode supérieure//électrode inférieure) : TiN/Ti//TiN, Pt//TiN, TiN/Ti//Pt et Pt//Pt. Une première étude a permis d'identifier deux types d'empilements particulièrement intéressants TiN/Ti/HfO₂/TiN et Pt/HfO₂/Pt. L'analyse comparée de leurs caractéristiques courant-tension (Figure I-15) ainsi que leurs performances en termes de variabilité et de rétention est résumée dans le tableau ci-dessous (Tableau I-1).

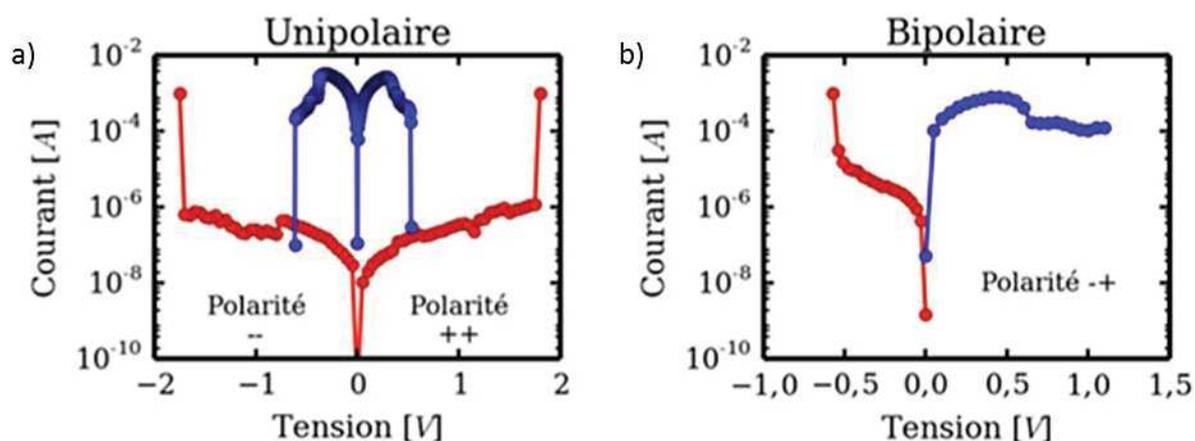


Figure I-15: Caractéristiques courant-tension mesurées sur des éléments mémoires présentant un comportement a) unipolaire (Pt/HfO₂/Pt) et b) bipolaire (TiN/Ti/HfO₂/TiN) ; SET en rouge et RESET en bleu [Cabout 2014].

Empilement résistif	Pt/HfO ₂ /Pt	Ti/HfO ₂ /TiN
Comportement électrique	☹	☺
Tensions de programmation	☺	☹
Fenêtre de programmation	☹	☺
Variabilité	☹	☺
Rétention	☹	☺
Programmation en mode impulsionnel	☹	☺
Compatibilité avec les filières CMOS	☹	☺
Sélecteur	☺	☹

Tableau I-1: Résumé des différents avantages et inconvénients des structures unipolaire (Pt/HfO₂/Pt) et bipolaire (TiN/Ti/HfO₂/TiN) [Cabout 2014].

Les modes unipolaire (Pt/HfO₂/Pt) et bipolaire (TiN/Ti/HfO₂/TiN) se distinguent en particulier au niveau des caractéristiques de l'opération de RESET. Dans le mode unipolaire, la chute de courant est brutale sur plusieurs décades alors que pour le mode bipolaire, le courant diminue progressivement avec l'augmentation de la tension (Figure I-15). La chute abrupte du courant pour l'empilement Pt/HfO₂/Pt lors de l'opération de RESET correspond à un état HRS très résistif qui s'accompagne d'une grande variabilité de la tension de SET. Ce comportement a néanmoins l'avantage de donner accès à une large fenêtre de programmation (écart entre le courant de SET et celui de RESET). L'effet est inverse pour l'empilement bipolaire (transition progressive et petite fenêtre de programmation), la fenêtre de programmation restant cependant suffisante pour discriminer les états HRS et LRS. La rétention de l'information de l'empilement bipolaire TiN/Ti/HfO₂/TiN démontre une bonne stabilité des deux états résistifs alors que pour l'élément unipolaire Pt/HfO₂/Pt, l'état LRS est globalement moins stable. Compte-tenu de ces observations et du fait du peu de compatibilité du Pt avec les filières technologiques CMOS, l'empilement bipolaire avec des électrodes oxydables TiN et Ti a été considéré comme plus prometteur.

I-B-4-b) Choix de l'oxyde

Pour le choix de l'oxyde de commutation, des dispositifs 1R et 1T1R à base de ZrO₂, Ta₂O₅ et HfO₂ ont été testés. Ces oxydes ont été intégrés avec des électrodes oxydables favorables à une commutation bipolaire comme celles déterminées précédemment, TiN et Ti. Les résultats sont résumés dans le Tableau I-2. L'oxyde ZrO₂ a rapidement été écarté à cause de la difficulté à faire cycliser le dispositif et des tensions de FORMING élevées. Le manque de contrôle de l'opération RESET et la forte variabilité "cycle à cycle" et "cellule à cellule" des empilements mémoires à base de Ta₂O₅ rendent l'utilisation de

cette structure délicate. Les bons résultats présentés pour l'étude des électrodes sur HfO_2 ont été reproduits sur des structures 1T1R, vérifiant la réalisation de l'opération de RESET avec une large fenêtre de programmation et une bonne endurance.

Empilement	TiN/ZrO ₂ /TiN	TiN/Ta ₂ O ₅ /TiN	TiN/Ti/HfO ₂ /TiN
Epaisseur d'oxyde (nm)	8	10	10
Tension de FORMING (V)	6	4	2.5
Commutation	Non	Oui	Oui
Fenêtre de programmation	X	Rapport 3	1 décade
Contrôle du RESET	X	Instable	Bon
Endurance	X	20 cycles	10 ⁴ cycles

Tableau I-2: Comparaison des mémoires intégrants ZrO₂, Ta₂O₅ et HfO₂ [Cabout 2014].

En conclusion, l'empilement à base d'oxyde d'hafnium associé à des électrodes oxydables telles que TiN et Ti semble être un très bon candidat pour le développement de mémoires OxRRAM. Un démonstrateur industriel 1T1R de 16 kilo-bits, à base de TiN/Ti/HfO₂/TiN, a d'ailleurs été développé en partenariat avec STMicroelectronics (Figure I-16) [Benoist 2014].

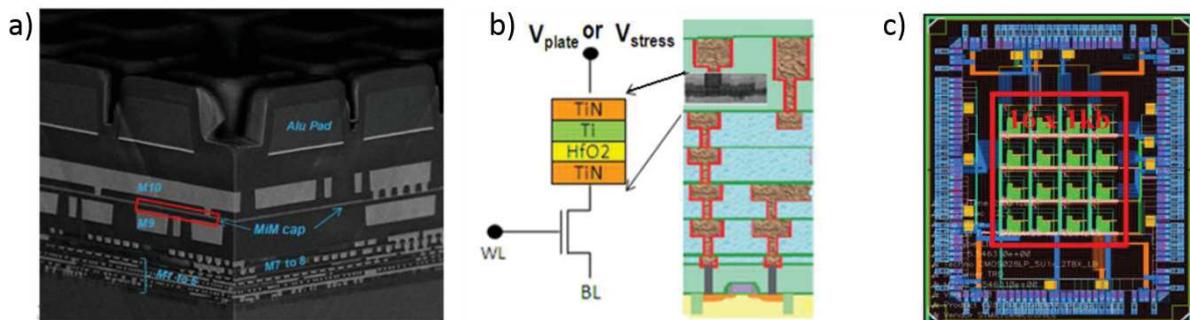


Figure I-16: a) Vue transversale MEB de l'empilement CMOS 28 nm incluant la structure MIM, b) cellule élémentaire 1T1R, c) Schéma d'intégration du démonstrateur 16 kilo-bits [Benoist 2014].

L'élément résistif est intégré entre deux niveaux de métal au niveau BEOL (Back-End of Line). L'électrode inférieure de la mémoire est connectée à la source du transistor fabriqué au niveau FEOL (Front-End of Line). La couche d'oxyde est déposée par ALD. Les électrodes sont quant à elles déposées par voie physique PVD. Les principales caractéristiques de cet empilement sont présentées dans le Tableau I-3. Des études sont toujours en cours pour améliorer les performances de ce dispositif, notamment pour augmenter les temps de rétention de l'information ou pour diminuer les tensions de fonctionnement.

Tension de FORMING	< 3 V
Tension de SET/RESET	≈1 V / 1.5 V
Variabilité des tensions de SET et RESET par rapport à la température	≈ indépendant (< 50 mV / 100 K)
Endurance	10 ⁸ cycles (indépendant de la température)
Rétention de l'information	2 mois à 150°C

Tableau I-3: Performances des dispositifs mémoires développés par le CEA-LETI et STMicroelectronics.

Néanmoins, cet empilement connaît actuellement un point bloquant majeur. Des difficultés sont observées pour commuter la mémoire lorsqu'un nombre important de cycles est réalisé. La variabilité de l'état HRS à haute endurance entraîne une dispersion de l'état HRS qui va progressivement refermer la fenêtre de programmation jusqu'à ce qu'il ne soit plus possible de discerner l'état LRS de l'état HRS. La compréhension du mécanisme de commutation est un enjeu majeur pour continuer à optimiser ces dispositifs mémoires.

De nombreux travaux se sont penchés sur la compréhension du mécanisme de changement de résistance, tant du point de vue expérimental que théorique. Nous proposons maintenant d'examiner les résultats principaux.

I-C. Mécanisme de commutation de résistance des OxRRAM à base de HfO₂

Dans cette partie, nous décrivons le mécanisme de changement de résistance des OxRRAM, depuis son origine jusqu'aux interprétations actuelles encore débattues bien que certains consensus se dégagent. Les différents points de vue s'appuient sur des modèles/simulations que nous résumons succinctement pour ensuite décrire des preuves expérimentales directes associées qui supportent ces modèles. Un premier consensus clair est que le mécanisme de commutation repose sur la formation/destruction d'un filament conducteur dans la couche d'oxyde connectant les deux électrodes.

I-C-1. Mise en évidence du mécanisme filamentaire

Le mécanisme de type filamentaire a été suggéré pour la première fois dans l'étude de la commutation de résistance de NiO par Gibbons *et al.* en 1964 [Gibbons 1964]. Dans cette étude, l'oxyde de nickel est intercalé entre une couche métallique de nickel de dimension fixe, jouant le rôle d'électrode inférieure, et un dépôt de taille latérale variable d'aluminium ou d'argent ou d'or servant d'électrode

supérieure. Lorsque le dispositif est dans l'état LRS, la commutation de résistance de la couche d'oxyde est peu impactée par la variation de la taille de l'électrode supérieure. Les auteurs en déduisent que le changement de résistance est spatialement localisé sous l'électrode, d'où l'idée d'un chemin de conduction filamentaire. Depuis, le mécanisme filamentaire de changement de résistance s'est répandu dans la communauté scientifique et est largement accepté pour différents oxydes [Bersuker 2011, Choi 2005, Son 2008, Xu 2008]. En effet, les mesures de tension de commutation et de résistance des états LRS et HRS effectuées au CEA-LETI sur des dispositifs mémoires intégrés TiN/Ti/HfO₂/TiN avec différentes tailles de cellule confirment l'indépendance de ces paramètres avec la surface de l'élément résistif pour des tailles micrométriques (Figure I-17).

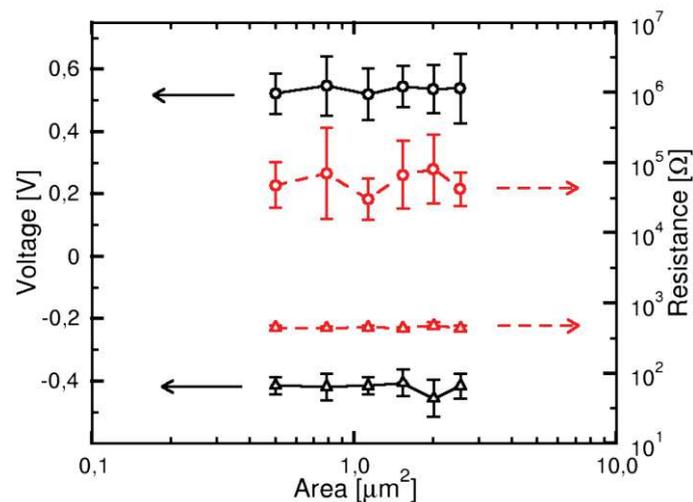


Figure I-17: Dépendance des tensions de commutation (noir, axe de gauche) et de la résistance des états LRS et HRS (rouge, axe de droite) avec la surface de l'élément résistif 1R formé par l'empilement Ti\HfO₂\TiN [Cagli 2011].

I-C-2. Hypothèses du principe de commutation de résistance des OxRRAM

De nombreux mécanismes de commutation de résistance des mémoires à base d'oxyde ont été présentés dans la littérature. Ceci s'explique en partie par le nombre important de paramètres qui jouent un rôle sur le changement de résistance des OxRRAM. Par exemple, les conditions de dépôts de l'oxyde (densité du matériau, cristallinité, présence de contaminants), les matériaux utilisés pour les électrodes (interface métal/oxyde qui en découle) ou encore les conditions de programmation des cellules semblent jouer un rôle crucial sur le fonctionnement des mémoires. Pour ces raisons, il est difficile de proposer un modèle générique du fonctionnement des OxRRAM, de même que les hypothèses jusque-là avancées restent encore soumises à discussion. Dans cette partie, nous présentons les hypothèses que nous avons retenues du principe de commutation de l'empilement mémoire TiN/Ti/HfO₂/TiN.

a. Notion d'espèces chargées

L'empilement TiN/Ti/HfO₂/TiN commute dans le monde bipolaire, c'est-à-dire que le mécanisme de commutation est dépendant de la polarité. L'opération de SET est réalisée avec une tension positive, contrairement à l'opération de RESET qui est réalisée avec une tension négative. Cette dépendance de la polarité indique que des espèces chargées, sensibles au champ électrique, existent dans l'oxyde et induisent un changement de résistance dans le matériau durant la commutation bipolaire. Cette notion d'espèces chargées et de défauts dans les oxydes a été introduite dans un mécanisme filamentaire de changement de résistance des OxRRAM qui depuis a largement été accepté dans la littérature [Waser 2009]. Dans ce modèle appelé « valence change memory » (mémoire à changement de valence), l'oxygène contenu dans la couche isolante joue un rôle fondamental. Il contribue à la création et à la destruction d'un filament conducteur constitué de lacunes d'oxygène suite à la migration d'anions oxygène.

b. Comment sont créées ces espèces chargées ?

Plusieurs approches ont été proposées pour décrire la commutation basée sur les lacunes et les anions d'oxygène dans l'oxyde.

La commutation par redistribution des lacunes d'oxygène introduite par le groupe du Politecnico di Milano [Ielmini 2011, Larentis 2012] suppose que les lacunes d'oxygène chargées positivement et créées pendant l'étape de FORMING migrent au cours des opérations de SET et de RESET (Figure I-18 a)). L'alternance d'une tension positive et négative provoque la migration des lacunes dans un sens puis dans l'autre, créant ou détruisant le filament conducteur. L'augmentation de la température dans le filament, sous l'effet du passage du courant, favorise significativement le phénomène de diffusion. Par conséquent, la rupture du filament, si elle a lieu, se produit vers le milieu de l'empilement, là où la température dans le filament est la plus élevée.

La commutation par création/annihilation de lacunes d'oxygène proposée par le groupe de l'IM2NP [Bocquet 2014] est associée à une réaction d'oxydo-réduction locale sans aucun mouvement de lacunes (Figure I-18 b)). L'oxyde métallique peut être localement réduit en espèces métalliques pendant l'opération de SET (création d'un filament conducteur) puis ré-oxydé pendant l'opération de RESET (annihilation du filament). Dans le cas de HfO₂, cela conduit à : $\text{HfO}_2 \rightleftharpoons \text{Hf} + 2\text{O}^{2-} + 2\text{Vo}^{\cdot\cdot}$, où $\text{Vo}^{\cdot\cdot}$ représente une lacune d'oxygène. L'augmentation de température par effet Joule dans la zone de commutation déplace l'équilibre vers la droite lors du SET (le diamètre constant le long du filament augmente) et inversement lors du RESET (le diamètre constant le long du filament diminue).

Enfin, l'intégration des deux approches précédentes a été proposée par les Universités de Pékin et de Tsinghua [Gao 2009, Xu 2008] puis reprise par un groupe de l'Université de Modena [Larcher 2012, Larcher 2013] (Figure I-18 c)). Notons que cette approche apporte une modélisation plus approfondie

du processus de création des lacunes d'oxygène. La création des paires anion oxygène/lacune d'oxygène peut être assimilée à une rupture de la liaison chimique Hf-O assistée par le champ électrique et la température. Ce scénario a également été étudié par la formation de défauts de paires de Frenkel (neutre ou chargé) [Traore 2015]. Le défaut de paire de Frenkel est la diffusion d'un atome en site interstitiel, formant ainsi une lacune d'oxygène. Il en résulte la formation d'une paire oxygène interstitiel/lacune d'oxygène. La formation d'une paire Frenkel peut être fortement réduite par injection de charge et la dégradation de l'oxyde peut être initiée par injection d'électrons.

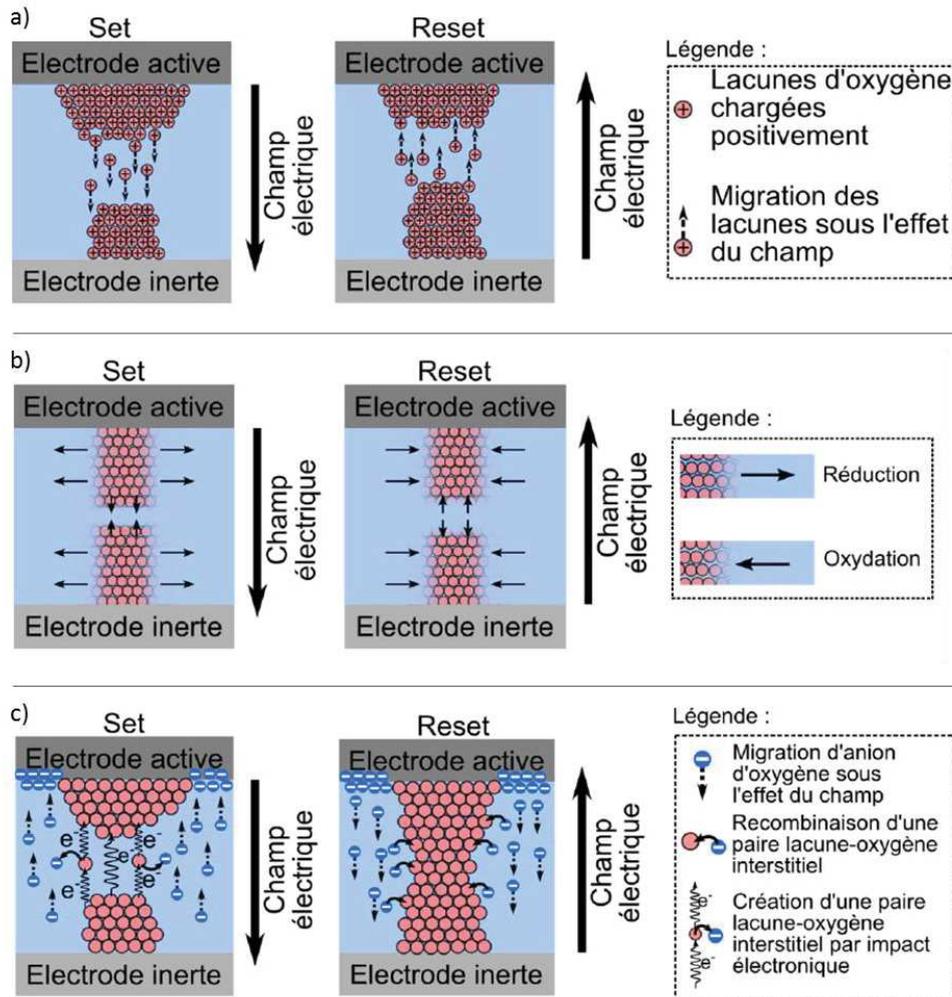


Figure 1-18: Processus de commutation de résistance d'un empilement résistif OxRRAM filamentaire bipolaire : a) par redistribution des lacunes d'oxygène, b) par création et annihilation de lacunes d'oxygène et c) par création, annihilation et migration de lacunes d'oxygène [Cabot 2014].

c. Où sont localisées les charges ?

Dans un HfO₂ polycristallin – les films de HfO₂, d'épaisseur 10 nm sont cristallins avec des cristallites de taille nanométrique - le lieu où il y a un déficit en oxygène accompagné de la présence de lacunes d'oxygène est le joint de grains. Bersuker *et al.* ont identifié les joints de grains de l'oxyde comme des chemins de fuite du courant, se transformant finalement en filaments conducteurs pendant l'étape de

FORMING [Bersuker 2011]. Ceci est en accord avec la formation de filaments assistés par joints de grains rapportée par Lanza *et al.* [Lanza 2012]. Cela a d'ailleurs été mis en évidence par une expérience de C-AFM (Conductive AFM) [Iglesias 2010].

d. Mécanisme de la commutation ?

Récemment, Dirkmann *et al.* ont proposé un modèle complet de la commutation d'OxRRAM à base de TiN/Ti/HfO₂/TiN validé par simulation Monte Carlo [Dirkmann 2018]. Dans son modèle, au début de l'opération de FORMING, le champ électrique est significativement renforcé aux positions inhomogènes (rugosité avec lacunes d'oxygène) de l'électrode inférieure (Figure I-19 a)). Quand la tension augmente, des paires de Frenkel sont générées à l'interface Ti/HfO₂ (Figure I-19 b)). La densité de lacunes d'oxygène dans le HfO₂ augmente. Les distances entre les lacunes d'oxygène chargées diminuent, ce qui rend les processus d'effet tunnel plus probable. Ainsi, le courant à travers la mémoire augmente. L'écart entre les deux électrodes diminue petit à petit. L'augmentation du champ électrique qui s'en suit améliore le processus d'ionisation en particulier à l'extrémité du filament, ce qui accélère la croissance du filament. A cet endroit, à cause du champ électrique accru, un grand nombre de paires de Frenkel est formé et le titane s'oxyde (Figure I-19 c)). Quand le filament conducteur relie les électrodes inférieure (TiN) et supérieure (Ti), le courant traversant le filament augmente brutalement (Figure I-19 d)). Juste après le claquage partiel de l'oxyde, le filament est mince et la tension est relativement élevée, induisant une densité de courant élevée et une température importante (autour de 861 K). La zone de contact effective calculée est de 200 nm². Les processus ioniques sont accélérés par la température et le filament s'épaissit rapidement. La résistance de la cellule mémoire diminue et la température chute à 481 K.

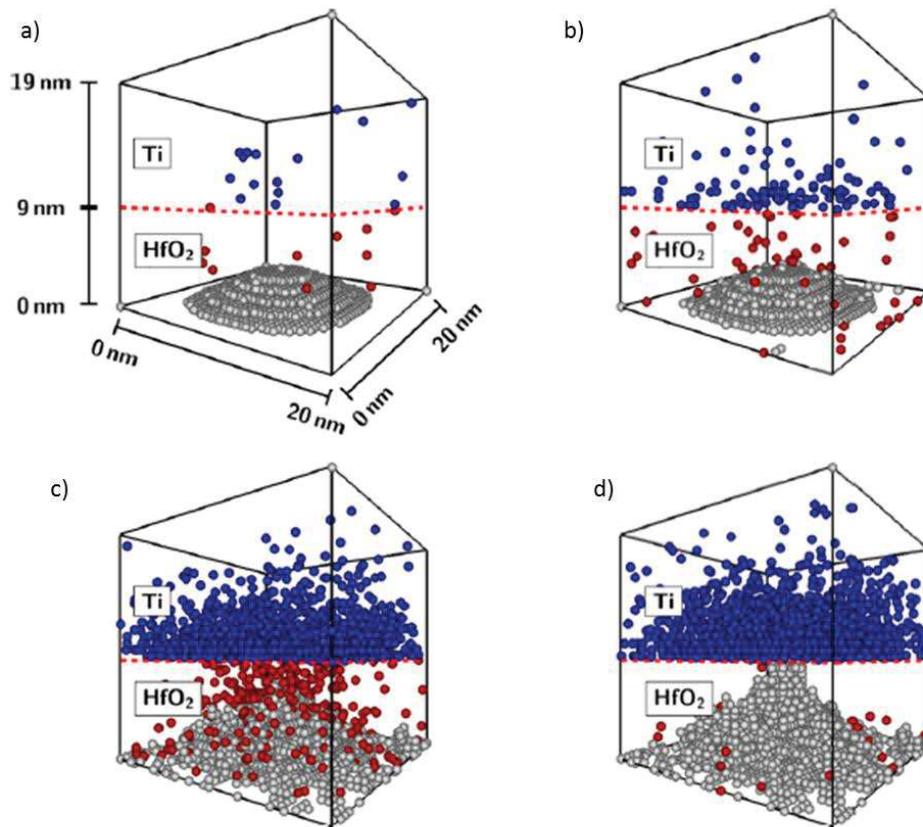


Figure I-19: Position des lacunes d'oxygène mobiles et chargées dans la couche de HfO_2 (en rouge), d'oxygène dans la couche de titane (en bleu) et de lacunes d'oxygène immobiles dans le filament (en gris) à différentes étapes du FORMING ; a) au début de l'opération et d) à la fin de l'opération. Les sphères grises au début de l'opération de FORMING a) rendent compte de l'hétérogénéité de l'électrode inférieure [Dirkmann 2018].

Lors de l'opération de RESET (polarité de la tension inversée), la probabilité d'oxydation des lacunes d'oxygène immobiles augmente. En outre, la probabilité de recombinaison des lacunes d'oxygène (rouge) et des atomes oxygène de la couche de titane (bleu) augmente lorsqu'elles se rencontrent à l'interface Ti/HfO_2 . Par conséquent, le filament s'amincit puis se rompt. La position de rupture du filament dépend de la distribution en température et du champ électrique local. Ces deux paramètres sont importants à l'endroit où le rayon du filament est le plus faible, localisé proche de l'interface Ti/HfO_2 . Enfin, lors de l'opération de SET, sous l'effet du champ électrique, de nouvelles paires de Frenkel sont générées à l'interface Ti/HfO_2 régénérant la région de rupture du filament.

Les mécanismes de rupture et de « reformation » du filament conducteur dans l'empilement $\text{TiN}/\text{Ti}/\text{HfO}_2/\text{TiN}$ ont aussi été expliqués par d'autres modèles (Figure I-20). Certains modèles associent l'opération de RESET à une réoxydation d'une portion du filament conducteur [Bersuker 2011, Larentis 2012]. Cette réoxydation crée une barrière diélectrique dans le filament qui est responsable du changement de résistance. D'autres modèles considèrent le filament avec un constriction

[Blonkowski 2015, Degraeve 2014]. Le changement de résistance s'opère alors par la variation du rayon du filament au niveau de la constriction lors de l'étape de SET et de RESET.

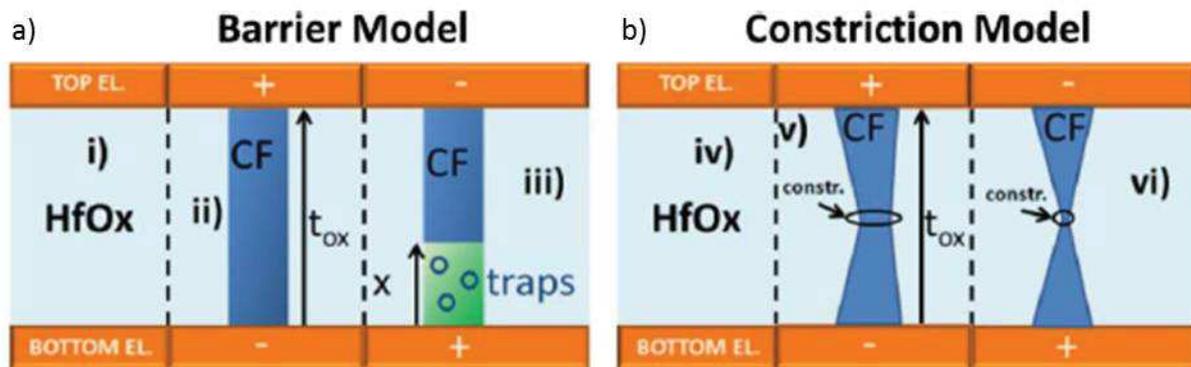


Figure I-20: Représentation du modèle de barrière et du modèle de constriction : a) modèle de barrière (i) état initial, (ii) après FORMING, un filament conducteur (CF) de forme cylindrique est formé dans l'oxyde, (iii) l'opération de RESET entraîne la formation d'une barrière diélectrique à l'interface avec l'électrode inférieure ; b) modèle de constriction (iv) état initial, (v) après FORMING, un filament avec une constriction est formé dans l'oxyde, (vi) L'opération de RESET entraîne la réduction de l'épaisseur du filament. La résistance de la mémoire est modulée par l'épaisseur de la constriction [Puglisi 2016].

e. Qu'en est-il de la migration /diffusion d'espèces métalliques ? :

Parmi les très nombreux modèles proposés, seuls quelques-uns mentionnent la possible participation du métal de l'électrode pour former le filament conducteur. Récemment, Pey *et al.* ont montré sur un empilement Ni/HfO₂/SiO_x/n⁺ Si(001) que si le courant de compliance appliqué lors de l'opération de FORMING est faible (inférieur à 10 μ A), le mécanisme prépondérant du changement de résistance est effectivement la formation d'un chemin de percolation à base de lacunes d'oxygène. En revanche, si le courant de compliance est plus élevé (supérieur à 100 μ A), des espèces métalliques diffusent depuis l'électrode supérieure dans l'oxyde d'hafnium [Pey 2016]. Dans sa thèse, Traoré ne néglige pas la possibilité de la présence de titane dans la région conductrice sur un empilement TiN/Ti/HfO₂/TiN [Traore 2015]. D'après ses simulations, ce scénario n'est pas à exclure même si les oxygènes en sites interstitiels et les lacunes sont les défauts prédominants composant le filament. Les ions Ti⁴⁺ ont une énergie de formation faible, proche de la bande de valence de HfO₂. Leur diffusion dans HfO₂ pourrait être possible sous les hautes tensions mises en jeu lors de l'opération de FORMING et/ou dans les joints de grains. Dans le même empilement, Blonkowski *et al.* supposent que la commutation résistive est due à une contention d'un filament métallique dont la section transversale peut varier [Blonkowski 2015]. Cette variation provient du déplacement d'atomes métalliques sur une distance atomique promue sous l'effet de forces d'électromigration et de la température. Les atomes métalliques sont soit du titane soit de l'hafnium. Enfin, Privitera *et al.* montrent la diffusion d'hafnium ou de titane dans

la couche d'oxyde d'hafnium, dans des cellules mémoires où l'électrode inférieure est à base d'hafnium et de titane [Privitera 2013, Privitera 2015].

Pour résumer, de nombreuses études existent pour expliquer le changement de résistance dans les OxRRAM. La plupart se basent sur des simulations et des caractérisations électriques pour justifier le caractère localisé du chemin de conduction. L'oxygène semble jouer un rôle important dans la commutation de résistance, mais la forme, la nature exacte du filament conducteur, sa rupture ou encore sa « reformation » restent à confirmer. Des preuves expérimentales sont nécessaires pour soutenir ces modèles, confirmant/infirant les hypothèses et apportant de nouveaux paramètres pouvant les alimenter. En particulier, un éclairage à l'échelle du filament conducteur est devenu indispensable. Nous présentons les efforts faits à ce jour dans ce domaine par des techniques locales comme l'AFM et surtout la microscopie électronique en transmission et ses méthodes associées (qui seront décrites au chapitre II).

I-C-3. Preuves expérimentales via la nanocaractérisation

La caractérisation du mécanisme de commutation des mémoires résistives a commencé comme nous l'avons vu par la mise en évidence d'un processus localisé grâce à des mesures électriques qui ont révélé l'indépendance de la résistance des états LRS et HRS et de la tension de commutation en fonction de la taille de la mémoire jusqu'à des tailles sub-micrométriques. Des images optiques d'électrodes supérieures de Pt, Cu et Hf après l'opération de FORMING sur une mémoire à base de HfO_2 (Figure I-21 ont mis en évidence une forte dégradation qui a été attribuée à la formation de bulles à l'interface entre l'oxyde et l'électrode) [Bertaud 2012]. Ce résultat conforte le rôle majeur que joue l'oxygène dans le fonctionnement de la mémoire. En effet, le gaz O_2 serait formé par transformation des ions O^{2-} au contact de l'anode lors de l'application de la tension positive sur l'électrode supérieure.

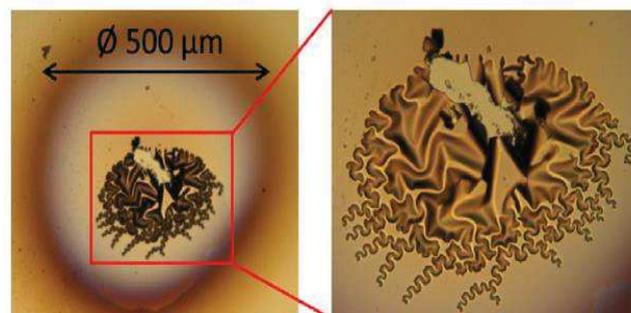


Figure I-21: Déformations morphologiques observées sur des électrodes de Pt, Cu et Hf après l'étape de FORMING [Bertaud 2012].

Des vidéos d'images optiques de ce même phénomène ont été réalisées pour un dispositif Pt/TiO₂/Pt de 60 microns après un FORMING [Yang 2009]. Des bulles se forment au niveau de l'électrode supérieure (Figure I-22 a)). Ces bulles disparaissent dès l'arrêt de la polarisation et des protrusions de taille micrométrique sont imagées par microscopie à force atomique (AFM) sur l'électrode (Figure I-22 b)).

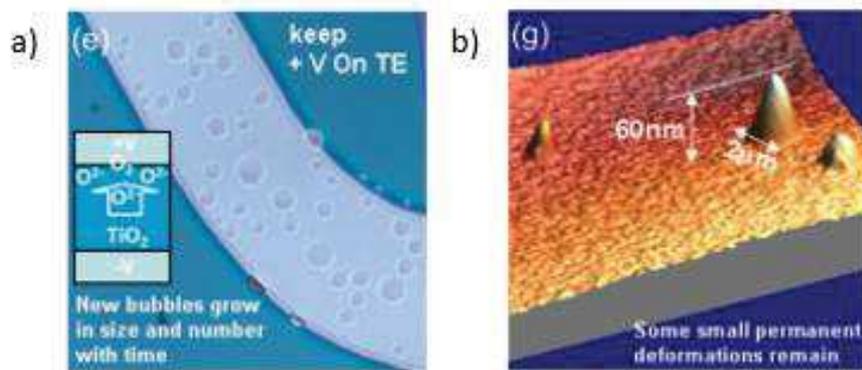


Figure I-22: a) Image optique d'un dispositif mémoire Pt/TiO₂/Pt (60 microns) sous polarisation positive, b) Image AFM de l'électrode supérieure de Pt après polarisation [Yang 2009].

Le caractère filamentaire du chemin conducteur a pu être imagé grâce à une technique de tomographie par C-AFM [Celano 2015]. La pointe de l'AFM est utilisée comme un scalpel pour enlever de la matière de manière contrôlée. Au même moment, la variation spatiale de la conductivité est mesurée par C-AFM. La superposition des cartographies 2D ainsi obtenues permet d'obtenir une reconstruction 3D du filament conducteur (Figure I-23). L'étude est réalisée sur un empilement Ru/Hf/HfO₂/TiN. Le dispositif est d'abord polarisé par C-AFM pour obtenir l'état LRS. L'électrode supérieure est ensuite retirée puis la tomographie par C-AFM débute.

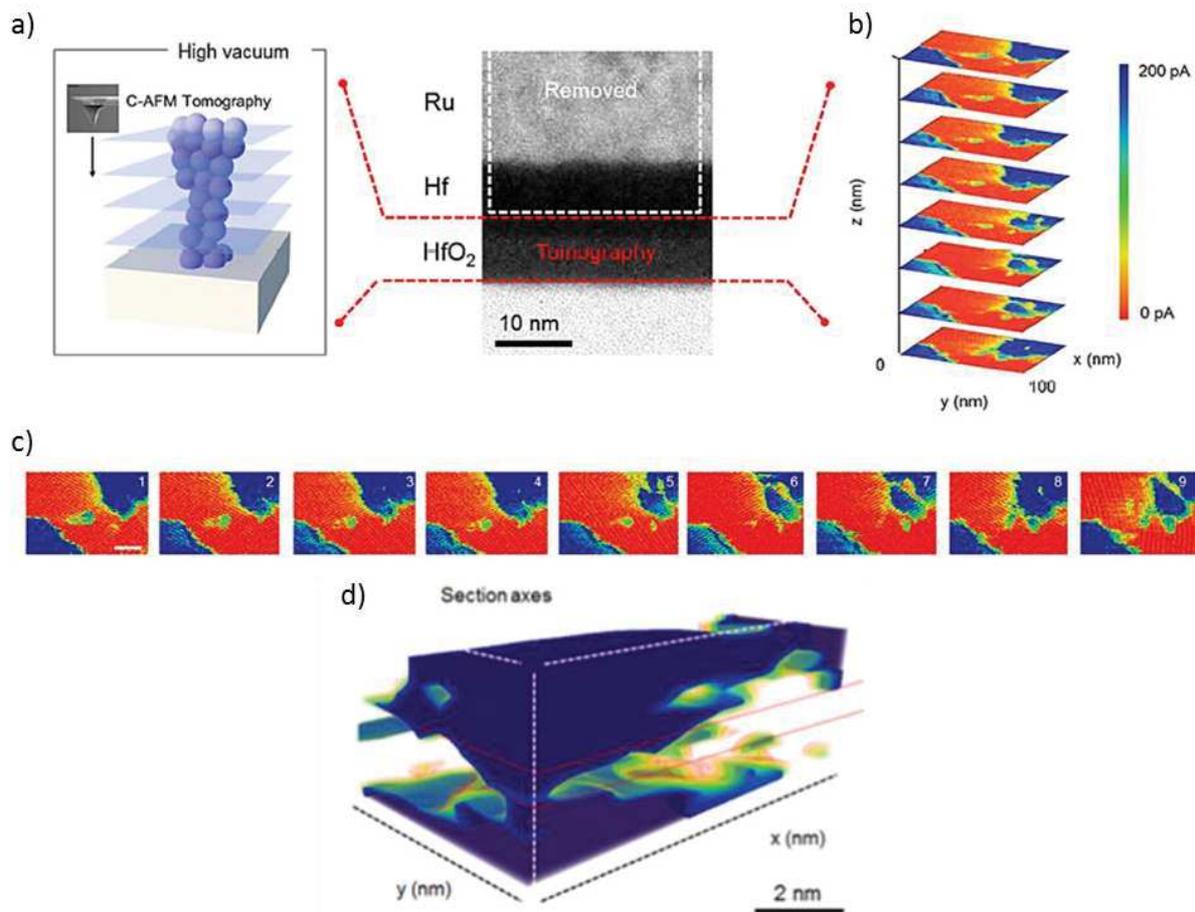


Figure I-23: a) Principe de la tomographie par C-AFM, b) Représentation des coupes 2D avant la reconstruction 3D (0.2 nm entre chaque coupe) et c) vue de dessus des tranches 2D du dispositif mémoire (barre d'échelle = 20 nm) ; la section du filament conducteur est au centre de l'image, disque vert de taille nanométrique et d) représentation 3D de la région tomographiée, issu de [Celano 2015].

Le filament conducteur apparaît au milieu de la zone active après le retrait de l'électrode supérieure (zone au centre en vert). Il a une forme conique et une dimension inférieure à 10 nm. Les caractéristiques hautement conductrices sur les coins supérieurs et inférieurs (bleus) correspondent à l'électrode de TiN, qui est entièrement exposée lorsque la couche de HfO₂ est enlevée. L'évolution des coupes 2D indique la présence d'un rétrécissement de la zone de conduction (constriction) au niveau de l'électrode inférieure. Dans cette expérience, l'oxyde épais de 5 nm est amorphe. La relation entre les caractéristiques électriques et structurales de films polycristallins d'oxyde d'hafnium a également été étudiée par microscopie à force atomique conductrice sous ultravide [Iglesias 2010]. L'impact de l'état de cristallisation du diélectrique est étudié sur un empilement HfO₂ (5 nm)/SiO₂ (1 nm)/Si. L'étude démontre que les sites hautement conducteurs et de claquage sont principalement concentrés aux joints de grains (Figure I-24). La conductivité plus élevée aux joints de grains résulte de leurs propriétés électriques intrinsèques tandis que les positions des sites de claquage induits par les contraintes électriques sont corrélées aux amincissements locaux du diélectrique.

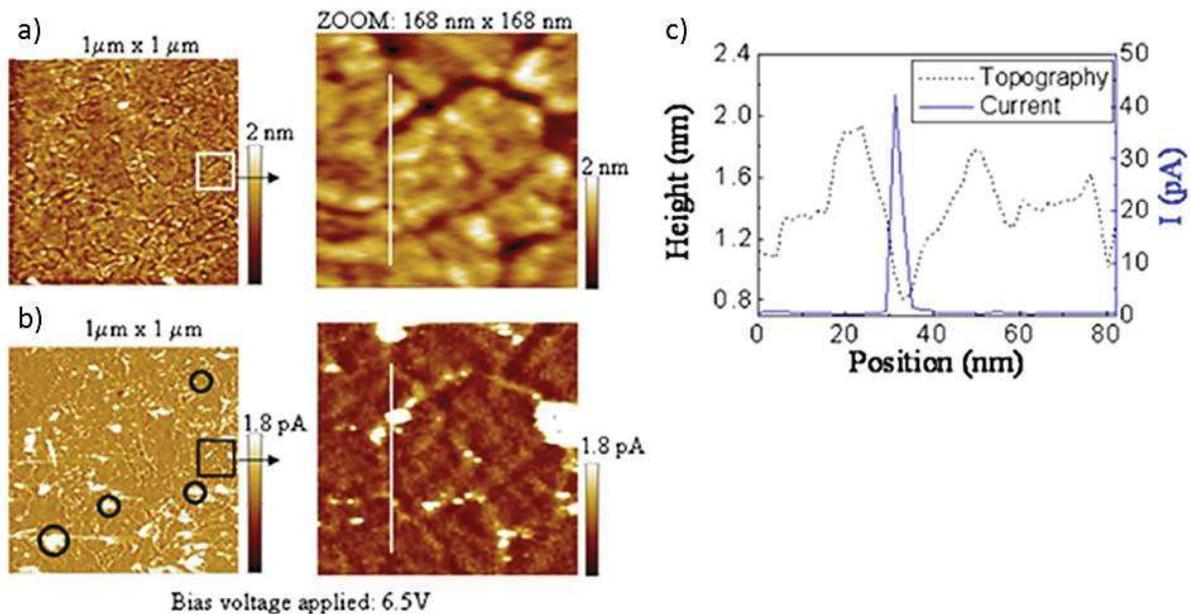


Figure I-24: Images a) de la topographie et b) du courant obtenues en appliquant par C-AFM une tension de 6.5 V sur une structure c-HfO₂(5 nm)/SiO₂(1 nm)/Si (1 x1 μm²). Les cercles sur l'image du courant correspondent aux sites de claquages ; c) Profils de la topographie et du courant extraits le long de la ligne blanche dans les images zoomées. Les profils montrent un courant de fuite plus important au niveau des joints de grains, tiré de [Iglesias 2010].

Ces observations AFM apportent des informations quantitatives importantes sur la localisation, la forme et les dimensions du filament mais elles ne fournissent aucune information sur la composition chimique du filament conducteur. Pour étudier la composition chimique, une technique d'analyse très locale incontournable est la microscopie électronique en transmission (MET) et ses méthodes associées. Cette technique a l'avantage de pouvoir coupler une grande résolution spatiale à des analyses chimiques locales grâce notamment à la spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons (EELS). La MET-EELS se présente donc comme une technique de choix pour l'analyse d'un filament de taille nanométrique. Cependant, la tâche est difficile en particulier dans le cas de HfO₂ et seulement quelques études ont abouti récemment. Les différents apports de cette technique seront détaillés au chapitre II.

Récemment, Calka *et al.* ont mis en évidence, grâce à une étude détaillée en MET-EELS, une zone de conduction dans un empilement HfO₂(10nm)/TiN polarisé par C-AFM [Calka 2013]. La pointe de l'AFM sert d'électrode supérieure dans cette étude. Tout d'abord, l'analyse des cartographies élémentaires, notamment celle concernant l'oxygène, permet d'identifier une région étendue sur une vingtaine de nanomètres, déficiente en oxygène (Figure I-25 b-d)) à l'aplomb d'une protrusion de quelques nanomètres de hauteur au niveau de la zone de contact AFM/HfO₂ (Figure I-25 a)). L'auteur suggère une migration de l'oxygène en direction de l'électrode supérieure. Par ailleurs, sur le spectre EELS du

seuil K de l'oxygène, obtenu au niveau de cette zone, l'auteur identifie une signature particulière différente de celle normalement attendue pour la phase HfO_2 (Figure I-25 b), O-poor). Le double pic caractéristique de cette phase (Figure I-25 e), O-rich) disparaît et le pic résultant présente notamment un faible épaulement aux basses énergies (Figure I-25 e), O-poor), signature d'un oxyde d'hafnium déficient en oxygène par création de lacunes d'oxygène [Baik 2004]. L'analyse d'images haute résolution (HREM) permet de déduire que le processus de FORMING, basé sur la migration d'oxygène, commence et se propage à travers les joints de grains du film.

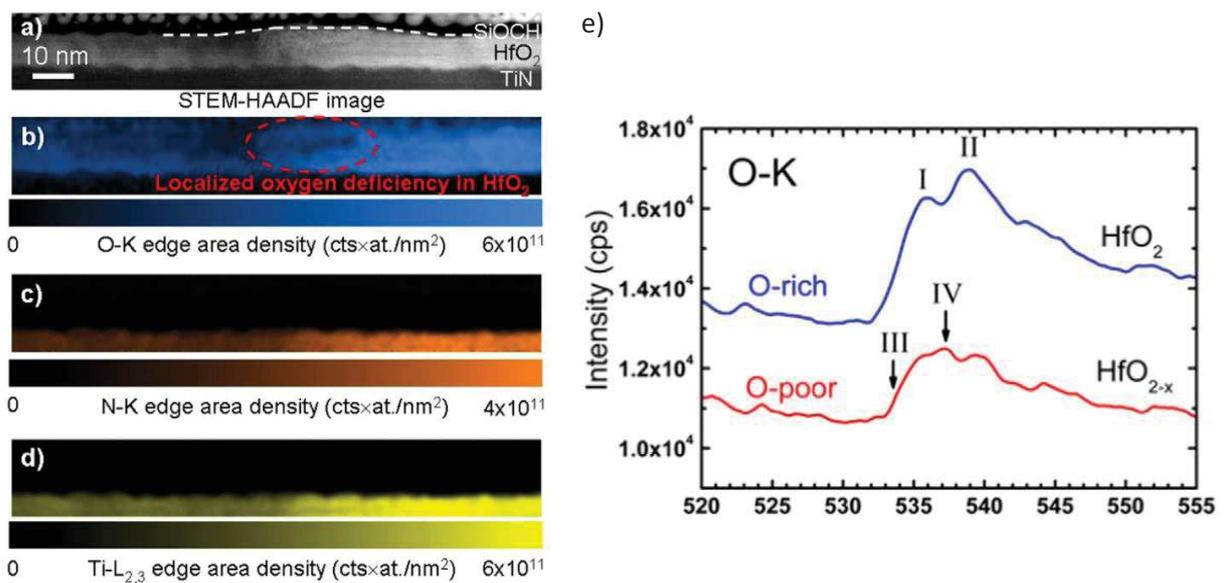


Figure I-25: a) Image STEM-HAADF et b-d) cartes chimiques STEM-EELS de la région conductrice : b) oxygène, c) azote, d) titane ; e) Spectres EELS des seuils O-K mesurés dans des régions riche (HfO_2) et pauvre (HfO_{2-x}) [Calka 2013].

La distribution de l'oxygène lors de l'opération de FORMING a également été étudiée en s'appuyant sur les signatures EELS du domaine des pertes faibles d'énergie obtenues au sein de la couche HfO_2 d'un empilement TiN (100 nm)/ HfO_x (9 nm)/ AlO_y (5 nm)/ Pt (100 nm) [Li 2017]. Les mesures électriques sont réalisées dans le microscope. La mémoire est donc polarisée *in-situ* à l'aide d'une pointe conductrice, ce qui permet de corrélérer en temps réel la tension induite et les changements structuraux et/ou chimiques. Pour cartographier les régions déficitaires en oxygène, l'auteur utilise des signatures du domaine des faibles pertes d'énergie dans HfO_2 qui sont sensibles à la variation de concentration en oxygène (Figure I-26) [Jang 2011, Li 2015]. Sur ces cartographies, les lacunes d'oxygène sont identifiées préférentiellement au niveau de l'électrode supérieure à faible tension. Lorsque la tension augmente, le front de diffusion des lacunes est irrégulier jusqu'à la formation de canaux riches en défauts à tensions élevées. Ces canaux sont considérés comme responsables du changement de résistance.

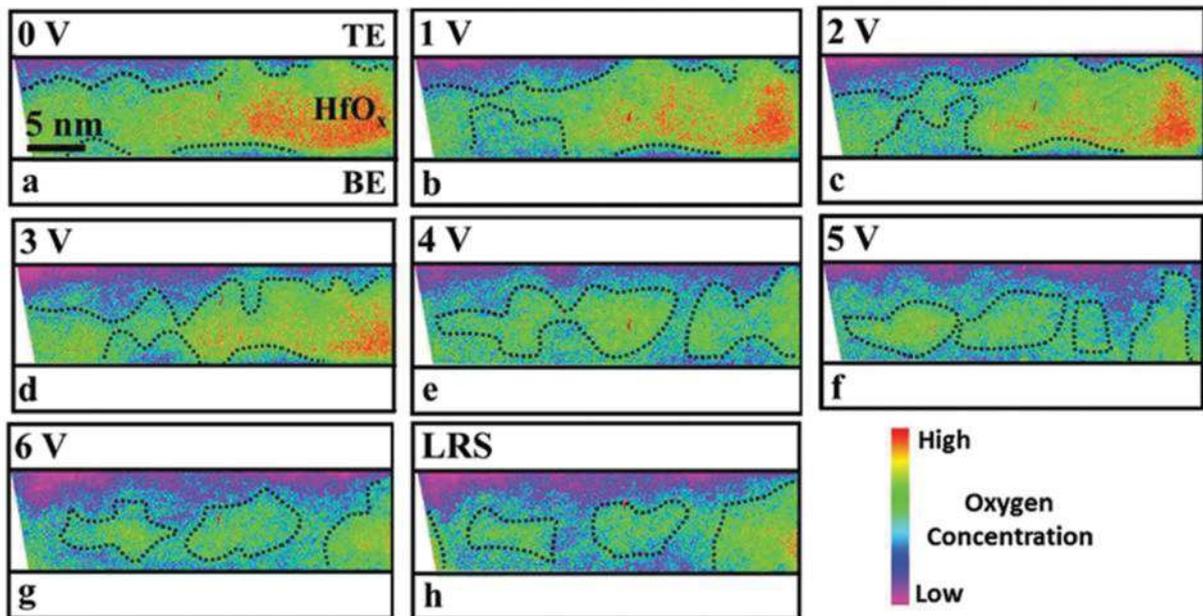


Figure I-26: Images filtrées du domaine des faibles pertes d'énergie dans la couche HfO_2 d'un empilement TiN (100 nm)/ HfO_x (9 nm)/ AlO_y (5 nm)/ Pt (100 nm) polarisé sous différentes tensions ; Ces cartographies démontrent que la concentration en oxygène varie avec l'augmentation de la tension appliquée. Les lignes en pointillées délimitent les domaines riches en oxygène [Li 2017].

De la même façon, en s'appuyant sur les signatures du domaine des faibles pertes d'énergie, Privitera *et al.* mettent en évidence la contribution d'éléments métalliques dans le changement de résistance après l'opération de FORMING réalisée sur des cellules mémoires de 50 nm x 50 nm, $\text{TiN}/\text{Hf}/\text{HfO}_2/\text{TiN}$ et $\text{TiN}/\text{Ti}/\text{HfO}_2/\text{TiN}$ [Privitera 2013, Privitera 2015]. Dans les deux cas d'étude, les observations indiquent la présence de filaments métalliques de taille nanométrique dans les dispositifs formés, avec une composition riche en Hf et Ti, respectivement (Figure I-27).

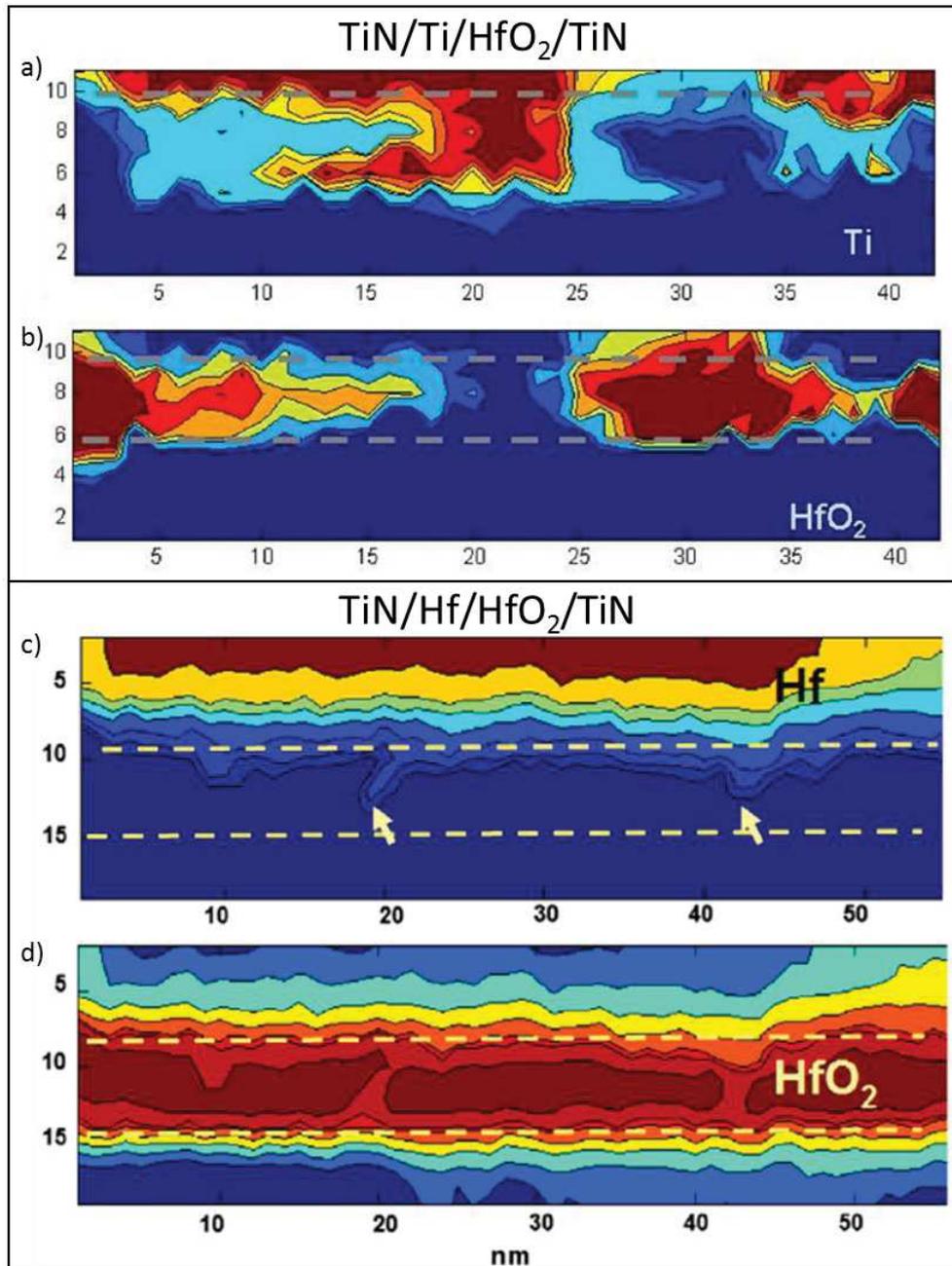


Figure I-27: a-b) Cartographies EELS de Ti et HfO₂ dans l'empilement TiN/Ti/HfO₂/TiN après FORMING et c-d) de Hf et HfO₂ dans l'empilement TiN/Hf/HfO₂/TiN après FORMING. Ces cartographies sont obtenues à partir des coefficients de pondération de spectres de référence de Ti, Hf et HfO₂ utilisés pour simuler le spectre de faibles pertes d'énergie obtenu en chaque point de la cartographie, tiré de [Privitera 2013, Privitera 2015].

Le rôle de l'électrode supérieure dans le mécanisme de commutation des RRAM est également mis en évidence par des expériences *in-situ* TEM. Pey *et al.* ont étudié la commutation de résistance d'un empilement Ni/HfO₂/SiO_x/n⁺ Si(001) pour différents courants de compliance [Pey 2013]. L'observation de l'empilement après un FORMING pour un courant de compliance de 10 μA met en évidence le

claquage de l'oxyde SiO_2 qui se manifeste par la croissance épitaxiale induite (DBIE -Dielectric Breakdown Induced Epitaxy) du silicium dans la couche de SiO_2 (Figure I-28 e)) à une tension de 4V.

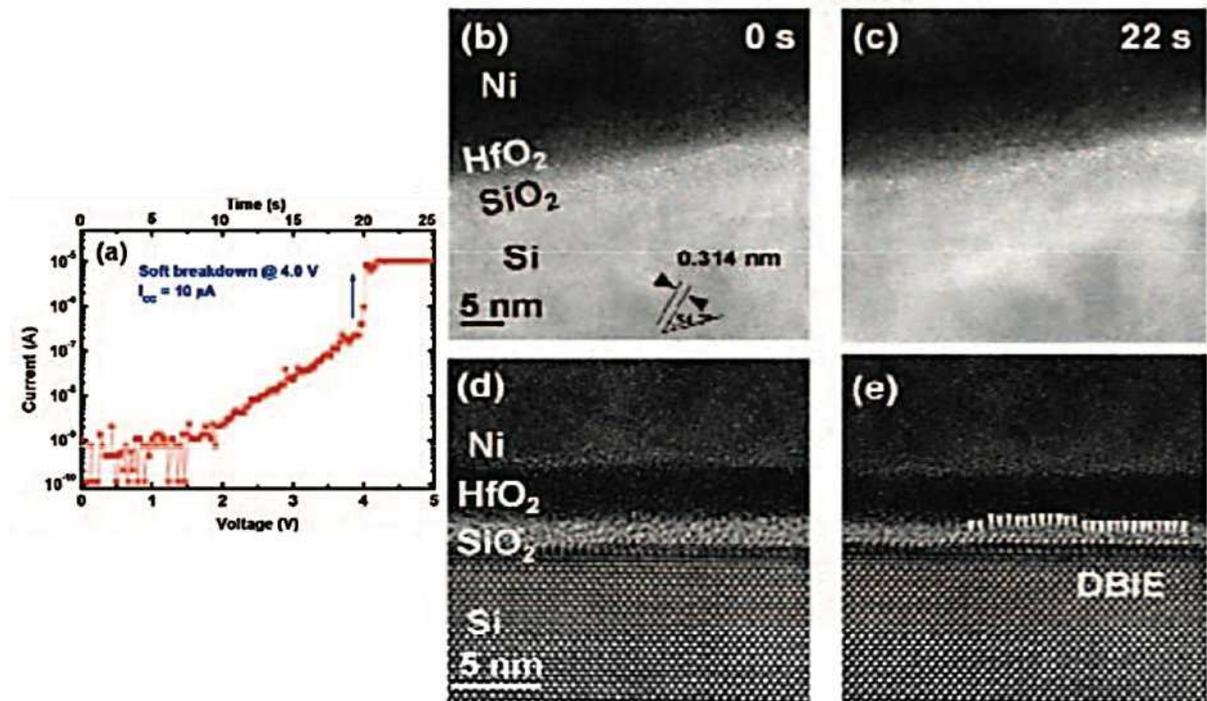


Figure I-28: a) Courbe $I(T-V)$ du FORMING avec un courant de compliance $I_{cc} = 10 \mu\text{A}$. b)-c) Images TEM indiquant qu'aucun changement physique évident n'est survenu pendant le FORMING. d)-e) Images HRTEM de l'empilement vierge et après FORMING respectivement. Les atomes de silicium du substrat dépassent dans la couche d'oxyde. Cela n'a pas été observé en b) et c) en raison d'un réglage de la résolution plus faible pour les analyses en temps réel [Pey 2013].

Après un second FORMING pour un courant de compliance de $100 \mu\text{A}$ (3,3 V), le changement de résistance vers l'état LRS s'accompagne de l'apparition de défauts le long des plans (111) du silicium qui forment une pyramide inversée et d'un contraste modifié dans les couches d'oxydes (Figure I-29 f)-g)). Les analyses chimiques EELS/EDX (EDX pour Energy dispersive X-ray, Figure I-29 h)-i)) mettent en évidence la migration/diffusion d'atomes de Nickel provenant de l'électrode supérieure dans les couches d'oxydes et dans le substrat. Lors de l'étude de l'opération de RESET, le silicium apparaît toujours avec les défauts sur les plans (111) mais le contraste au niveau des couches d'oxydes n'est quasiment plus modifié (Figure I-30 d)-e)). Les images HRTEM (High Resolution TEM) et HRSTEM (High Resolution Scanning TEM) montrent que le filament est rompu. Du nickel est encore détecté par EELS/EDX (Figure I-30 f)-g)) dans les couches d'oxydes mais sa concentration est plus faible qu'avant l'opération de FORMING/SET.

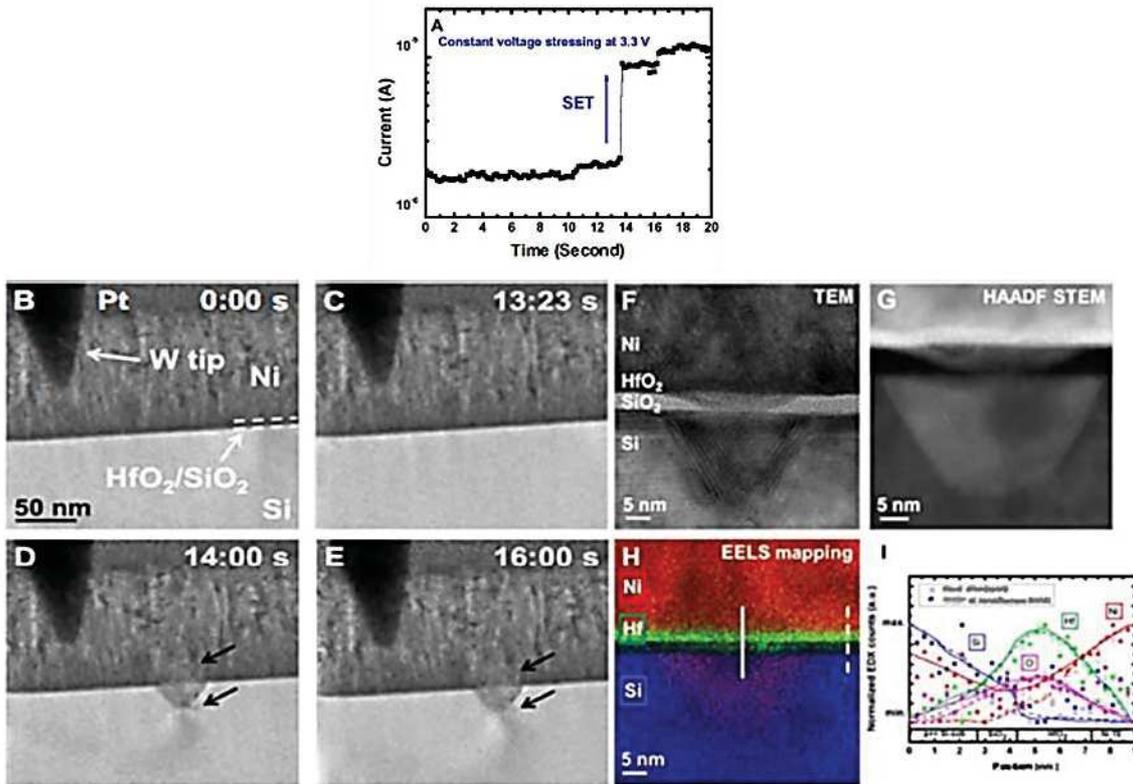


Figure I-29: Etude in-situ TEM de la formation de filament durant l'opération de SET : a) Courbe $I(T)$ de l'opération de SET in-situ. b)-e) Images TEM in-situ montrant la formation d'un filament métallique. f)-g) Images HRTEM et HRSTEM HAADF de l'empilement dans l'état e). h)-i) Observations EELS et EDX qui caractérisent la chimie du filament, tiré de [Pey 2013]. NB : la qualité limitée des images h et i étant celles de la publication initiale, nous n'avons pas pu les agrandir pour une meilleure appréciation des détails.

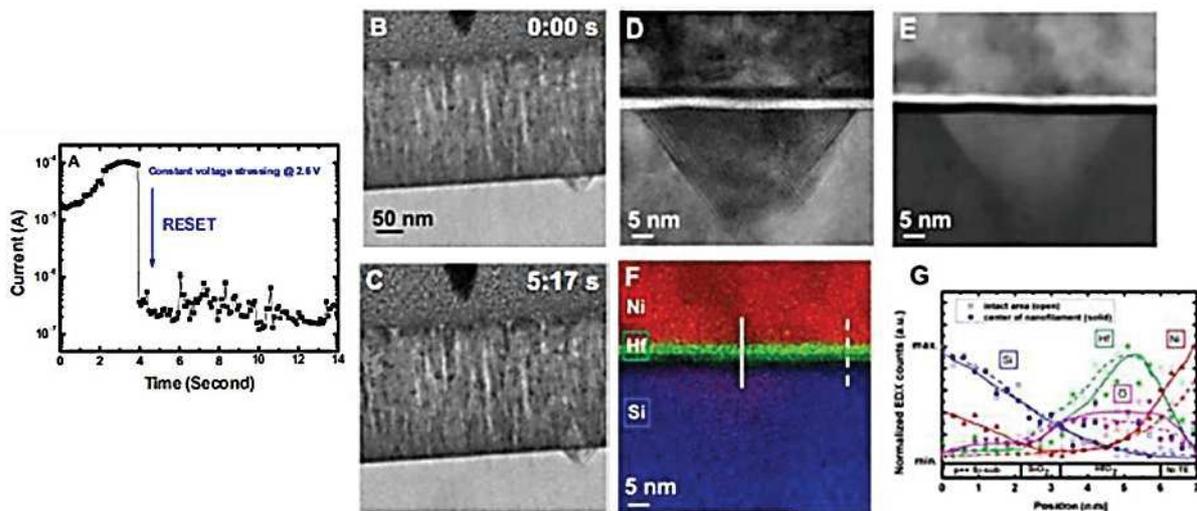


Figure I-30: Etude in-situ TEM de l'opération de RESET : a) Courbe $I(T)$ de l'opération de RESET in-situ. b)-c) Images TEM in-situ montrant la morphologie du filament métallique. d)-e) Images HRTEM et HRSTEM HAADF de l'empilement en c). f)-g) Observations EELS et EDX qui caractérisent la chimie du filament, tiré de [Pey 2013]. NB : la qualité limitée des images f et g étant celles de la publication initiale, nous n'avons pas pu les agrandir pour une meilleure appréciation des détails.

A partir de ces résultats, les auteurs établissent un modèle du mécanisme de commutation de résistance dépendant du courant de compliance. La formation du filament conducteur se déroule en deux étapes. La première étape obtenue pour des faibles courants de compliance de 1 à 10 μA conduit au claquage de l'oxyde SiO_2 et les lacunes d'oxygène sont les défauts responsables de la formation d'un chemin de percolation. La formation du DBIE est la signature de l'existence de ce chemin. La seconde étape obtenue pour des courants de compliance plus élevés, entre 10 μA et 1 mA, conduit à la migration des atomes métalliques de l'électrode supérieure le long de la région appauvrie en oxygène, sous l'effet de la forte densité de courant et de la température. Le diamètre du nanofilament est de 10-20 nm. Sa rupture s'opère par effet Joule lors de l'opération de RESET. Des atomes métalliques peuvent persister dans l'oxyde mais les fragments métal/diélectrique restants ne sont pas suffisants pour conduire le courant.

Toutes ces études apportent des éléments de compréhension sur le mécanisme de commutation dans les OxRRAM. Si le rôle de l'oxygène est la plupart du temps seul pris en considération dans les modèles, la réalité expérimentale montre que la situation est plus compliquée et surtout que le mécanisme de commutation, pour un même oxyde HfO_2 , est en fait très dépendant des techniques de dépôt employées, de l'état structural et de l'épaisseur de la couche étudiée, des électrodes et des conditions de polarisation utilisées.

I-D. Orientation du travail de thèse

L'objectif de cette thèse est d'améliorer la compréhension du mécanisme de commutation de mémoires non volatiles OxRRAM à base de $\text{TiN}/\text{Ti}/\text{HfO}_2/\text{TiN}$. Le choix de l'oxyde et des électrodes a été fait au regard des performances mais aussi par rapport à la capacité d'intégration. Ces matériaux sont connus depuis longtemps en microélectronique et la technologie de fabrication est mature (dispositif intégré dans un démonstrateur 16 kbit par STMicroelectronics [**Benoist 2014**]). La compréhension du mécanisme de changement de résistance permettra d'améliorer et d'optimiser le dispositif pour l'amener à l'état de l'art, notamment en palliant le problème de variabilité de l'état HRS qui lui fait défaut actuellement.

L'objectif de ce travail de thèse consiste à apporter des éléments de compréhension par rapport aux modifications d'état physico-chimique qui s'opèrent lors des différentes étapes du fonctionnement d'une mémoire (FORMING, RESET, SET) et ceci à l'échelle nanométrique définie par la taille du filament conducteur. Cette étude s'inscrit dans la continuité des travaux de thèse de P. Calka [**Calka 2012**]. En combinant les techniques AFM, FIB, XPS et TEM-EELS, P. Calka s'est intéressée au claquage diélectrique

de l'oxyde qui initie le mécanisme de changement de résistance sur des dispositifs sans électrode supérieure (NiO et HfO₂). L'électrode supérieure était une pointe conductrice amovible. L'idée était de générer un grand nombre de régions actives pour faciliter leur repérage et leur détection. En effet, la principale difficulté de ces mémoires est de pouvoir localiser la région active, de taille nanométrique, enterrée sous l'électrode supérieure de la structure M-I-M. La caractérisation de la région active à l'échelle nanométrique est une autre difficulté. P. Calka a montré par XPS que les défauts générés dans l'oxyde lors d'un claquage irréversible ou partiellement réversible induisent la formation d'états électroniques dans le gap. Ce résultat peut être associé soit à une région active sous-oxydée ou à la diffusion de matériau métallique en provenance de l'électrode supérieure (pointe métallique) ou inférieure lors de la polarisation de l'oxyde. La MET a permis de montrer des déformations morphologiques importantes après claquage irréversible, avec des déplétions d'oxygène importantes (HfO_{2-x} voire métal) et la diffusion du matériau métallique en provenance de l'électrode tandis qu'après claquage partiellement réversible seule une déplétion en oxygène a été mise en évidence. Cependant, elle n'a jamais travaillé sur un empilement complet.

Dans ce travail de thèse, nous avons voulu nous rapprocher davantage de l'empilement M-I-M réel. L'approche choisie est de travailler sur des échantillons structurés pour confiner la zone active. Par ailleurs, ces architectures doivent avoir des dimensions compatibles avec celles des lames de microscopie électronique en transmission, technique que nous avons privilégiée pour explorer en même temps l'état morphologique, l'état structural et l'état chimique dans la zone active jusqu'à l'échelle nanométrique.

Après avoir introduit la méthodologie expérimentale et les éléments de réflexion pour appréhender la mise en évidence du filament conducteur dans une lame mince en MET de la structure TiN/Ti/HfO₂/TiN (Chapitre II), nous présentons les résultats sur le FORMING par polarisation à l'aide d'un AFM en mode conducteur (Chapitre III). L'analyse de différents problèmes nous a amené à faire évoluer l'architecture des échantillons pour travailler sur des dispositifs dits 1R (un élément résistant : la mémoire) qui sont les architectures classiquement étudiées en microélectronique d'un point de vue électrique (Chapitre IV). Des dispositifs intégrés avec un transistor (1T1R) ont ensuite été étudiés à cause de leur faible variabilité dans l'état HRS et d'un comportement atypique lors de l'étape de FORMING (Chapitre V). Enfin, nous avons initié un travail en MET *in-situ* de ces dispositifs pour écarter certains inconvénients liés à la préparation de lames TEM (Chapitre VI).

Chapitre II. Méthodologie expérimentale et informations pour appréhender la mise en évidence du filament conducteur dans une lame mince MET dans le cas de la mémoire TiN/Ti/HfO₂/TiN

Table des matières :

<i>II-A. Introduction.....</i>	<i>41</i>
<i>II-B. Empilement mémoire étudié.....</i>	<i>41</i>
<i>II-C. Evolution dans les architectures : de l'architecture 1R C-AFM à l'architecture 1T1R pour un meilleur contrôle du courant.....</i>	<i>42</i>
<i>II-C-1. Architecture 1R C-AFM.....</i>	<i>42</i>
<i>II-C-2. Architecture 1R « classique ».....</i>	<i>43</i>
<i>II-C-3. Architecture 1T1R.....</i>	<i>44</i>
<i>II-D. Mesures électriques : de l'AFM en mode conducteur au banc de test.....</i>	<i>45</i>
<i>II-D-1. Microscopie à force atomique en mode conducteur (C-AFM).....</i>	<i>45</i>
<i>II-D-2. Mesures électriques sur banc de test.....</i>	<i>46</i>
<i>II-D-3. Mesures électriques in-situ TEM.....</i>	<i>47</i>
<i>II-D-4. Limitation du courant : courant de compliance.....</i>	<i>47</i>
<i>II-E. Sonde ionique focalisée.....</i>	<i>48</i>
<i>II-E-1. Principe.....</i>	<i>49</i>
<i>II-E-2. Préparation des échantillons.....</i>	<i>50</i>
<i>II-E-2-a) Préparation TEM classique.....</i>	<i>50</i>
<i>II-E-2-b) Préparation TEM « face arrière ».....</i>	<i>52</i>
<i>II-E-2-c) Les effets de drapage.....</i>	<i>53</i>
<i>II-F. Microscopie électronique en transmission.....</i>	<i>55</i>
<i>II-F-1. Principe.....</i>	<i>56</i>
<i>II-F-2. Modes STEM-HAADF, ADF ET BF.....</i>	<i>57</i>
<i>II-F-3. Le mode STEM-EELS.....</i>	<i>59</i>
<i>II-F-3-a) Principe.....</i>	<i>59</i>
<i>II-F-3-b) Le spectre EELS.....</i>	<i>59</i>
<i>II-F-3-c) Le spectre-image.....</i>	<i>61</i>
<i>II-F-3-d) Cartographies de concentrations élémentaires.....</i>	<i>63</i>

<i>II-F-4. Instrumentations et conditions d'analyses.....</i>	<i>67</i>
<i>II-G. Application à l'empilement dans son état initial</i>	<i>69</i>
<i>II-G-1. Cartographies élémentaires</i>	<i>69</i>
<i>II-G-2. Profils extraits des cartographies</i>	<i>71</i>
<i>II-G-3. Structures fines (ELNES et LL)</i>	<i>71</i>
<i>II-H. Conclusion.....</i>	<i>81</i>

II-A. Introduction

La nature filamentaire du mécanisme de commutation des OxRRAM, notamment de l'empilement TiN/Ti/HfO₂/TiN dont les matériaux sont à l'état de l'art pour les dispositifs mémoires, est depuis longtemps acceptée dans la communauté scientifique. Cependant, l'observation en microscopie électronique en transmission (MET) d'un filament conducteur dans un dispositif réel reste très difficile car le filament est enfoui au sein de plusieurs couches qui constituent la mémoire. La taille du filament est très petite, nanométrique, et sa nucléation/croissance relève d'un phénomène stochastique. De fait, sa localisation exacte est difficilement prévisible. C'est pourquoi, il est important de travailler sur un empilement intégré dans une architecture ayant un point mémoire de taille nanométrique (plusieurs dizaines de nm) dans le but de confiner la région de commutation. Plusieurs architectures et méthodes électriques ont été mises en œuvre pour optimiser la polarisation du dispositif dans les différents états de fonctionnement d'une mémoire (après FORMING, dans l'état LRS et après RESET, dans l'état HRS). Les lames minces pour les études en microscopie électronique en transmission ont été préparées par faisceau d'ions focalisés (FIB). Les images et les analyses en spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons (EELS) sont réalisées en mode balayage avec une sonde de taille atomique. Les résultats que l'on peut attendre de ces méthodes seront illustrés et commentés dans le cas d'une cellule mémoire dans son état d'origine. Les différents échantillons présentés par la suite ont été obtenus par des procédés de la microélectronique réalisés dans les salles blanches du Leti. Les premiers échantillons obtenus ne présentaient pas les caractéristiques attendues notamment sur les tailles visées et la conformité des couches. Le retard de l'arrivée d'échantillons conformes a été préjudiciable à l'organisation du travail de cette thèse.

II-B. Empilement mémoire étudié

L'empilement mémoire étudié au cours de cette thèse est fabriqué en salle blanche au CEA/LETI (Figure II-1). Les électrodes métalliques, à savoir les couches de TiN et de Ti, sont déposées par dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapor Deposition). La couche d'oxyde d'hafnium est déposée par ALD (Atomic Layer Deposition) à 350°C. Les épaisseurs des couches de titane et d'oxyde d'hafnium sont de 10 nm. Une encapsulation du point mémoire par des espaceurs ou une couche continue de Si₃N₄ est attendue en fonction de l'architecture étudiée. Cette étape est notamment réalisée par un recuit thermique à 400°C, qui permet également la cristallisation de la couche HfO₂.

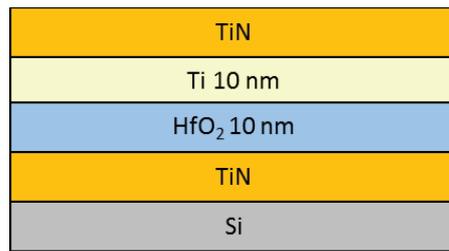


Figure II-1: Schéma de l'empilement mémoire TiN/Ti/HfO₂/TiN.

II-C. Evolution dans les architectures : de l'architecture 1R C-AFM à l'architecture 1T1R pour un meilleur contrôle du courant

L'architecture de l'empilement mémoire tout d'abord a été choisie de façon à ne polariser qu'une petite dimension de l'empilement de plusieurs dizaines de nanomètres de diamètre. Ensuite, la façon de polariser le dispositif mémoire et la difficulté de contrôler le courant injecté ont été à l'origine du choix de son évolution.

II-C-1. Architecture 1R C-AFM

Comme dans la thèse de P. Calka [Calka 2012], nous avons décidé, dans un premier temps, de travailler sur des dispositifs dédiés à la caractérisation électrique par microscopie à force atomique en mode conducteur (C-AFM) avec une différence importante : l'empilement mémoire comportera cette fois-ci une électrode supérieure. Les couches TiN et Ti composant l'électrode supérieure sont structurées (Figure II-2 a)). Différentes étapes de gravure, lithographie DUV (Deep Ultra-Violet) et électronique (e-beam), sont réalisées pour graver cette électrode de manière circulaire (diamètre variant de 50 nm à 2 µm). La dimension de la mémoire est définie par le diamètre du point mémoire formé. Par exemple, une mémoire de 80 nm a une électrode supérieure avec un diamètre de 80 nm. A noter que cette étape de gravure entraîne une oxydation marquée des flancs des mémoires. Une résine est déposée sur l'électrode supérieure et insolée par lithographie e-beam pour définir la dimension de la mémoire. L'électrode supérieure est ensuite gravée dans les régions où la résine n'a pas été insolée. La résine restante sur l'électrode supérieure structurée est alors éliminée, notamment avec un plasma O₂ qui est à l'origine de l'oxydation des flancs de la mémoire. Des espaceurs en Si₃N₄, initialement prévus pour protéger les flancs de la cellule mémoire, ne sont finalement pas présents à cause d'un problème lors de la fabrication des échantillons (gravure des espaceurs lors de l'ouverture de l'électrode supérieure). Un motif en croix permet de repérer le point mémoire par AFM pour localiser où appliquer

la pointe de polarisation qui sera aussi le lieu de prélèvement de la lame TEM par FIB (Figure II-2 b)). Cette architecture est étudiée dans le chapitre III.

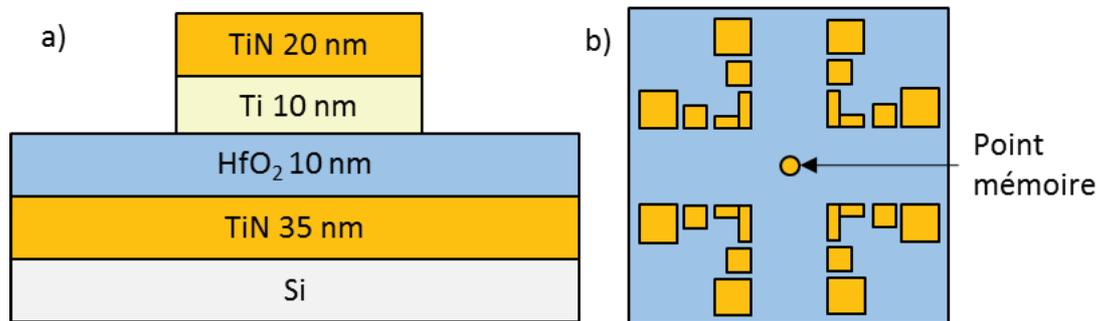


Figure II-2: Schéma de l'architecture 1R C-AFM : a) vue en coupe avec épaisseurs des couches et b) vue de dessus.

II-C-2. Architecture 1R « classique »

Dans cette architecture 1R dite classique, les électrodes supérieures et inférieures sont en contact avec des lignes de métal de tailles macroscopiques. Cette architecture 1R a l'avantage par rapport à la précédente de permettre l'emploi de bancs de test pour les mesures électriques (mesures classiques en microélectronique). De cette manière, nous nous abstenons des effets de pointe des mesures par C-AFM : stress mécanique, effet Joule dû à la forte densité de courant traversant l'apex de la pointe, problèmes de contact, détérioration de la pointe. Les mesures électriques sont ainsi mieux contrôlées.

De la même manière que pour l'architecture précédente, l'électrode inférieure et la couche d'oxyde d'hafnium sont déposées pleine plaque et l'électrode supérieure est structurée. La gravure de l'électrode supérieure est identique à celle de l'architecture précédente. Les flancs de la mémoire sont donc également oxydés par le plasma O₂. Une étape de polissage mécano-chimique (CMP pour Chemical-Mechanical Polishing) est ajoutée pour planariser l'électrode inférieure en TiN avant le dépôt de HfO₂. La rugosité du TiN est ainsi réduite ce qui facilite l'interprétation des analyses EELS à l'interface HfO₂/TiN. Une couche de nitrure de silicium est déposée sur toute la plaque pour encapsuler les flancs de la mémoire. Cette couche sert de barrière à la contamination extérieure, notamment à l'oxydation ultérieure de l'électrode supérieure. Un dépôt de TiN (avec une couche d'accroche de Ti) est réalisé et structuré pour reprendre le contact sur l'électrode supérieure (Figure II-3 a)). Finalement, l'empilement est gravé sur les zones nommées BE (bottom electrode) de la Figure II-3 b) pour avoir accès à l'électrode inférieure. Un motif en croix permet de repérer le point mémoire pour localiser le lieu de prélèvement de la lame TEM par FIB. Cette architecture est étudiée dans le chapitre IV.

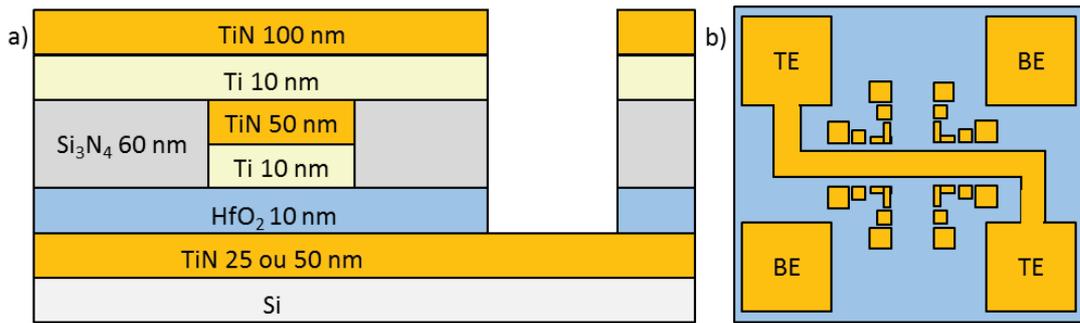


Figure II-3: Schéma de l'architecture 1R pour commutation sur banc de test : a) vue en coupe avec épaisseurs des couches, b) vue de dessus (TE pour électrode supérieure et BE pour électrode inférieure).

II-C-3. Architecture 1T1R

Dans le cadre d'une collaboration entre le CEA/LETI et ASM (Advanced Semiconductor Materials), nous avons travaillé sur une architecture intégrant un transistor en série avec la cellule mémoire (Figure II-4a)). L'intégration de la mémoire avec un transistor permet un contrôle du courant optimal et évite ainsi les problèmes de dépassement de la consigne de courant de limitation pouvant être rencontrés sur les structures 1R dites classiques (cf. partie suivante « II-D-4 Limitation du courant »). Cette architecture présente en outre des caractéristiques électriques intéressantes, avec notamment une bonne stabilité de l'état HRS qui fait actuellement défaut aux OxRRAM.

L'empilement mémoire est légèrement modifié dans ce cas-là. L'électrode inférieure est en TiWN (W 32%). La dimension de la mémoire est également différente puisque l'empilement mémoire TiN/Ti/HfO₂/TiWN est structuré de manière à le retrouver sous toute la surface du métal 2, représenté par le motif en rouge sur Figure II-4 b). La mémoire a dans ce cas une dimension de 6400 μm². Elle est étudiée dans le chapitre V. La lame mince présentée a été prélevée dans la zone de croisement des lignes de métal 1 et 2 (300x300 nm²).

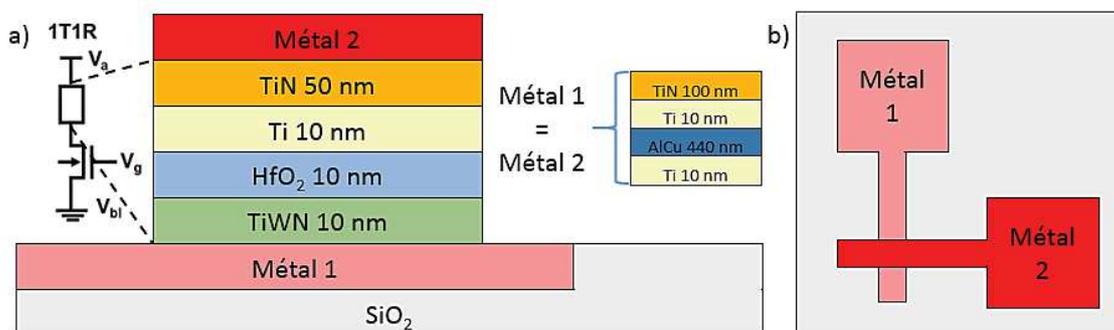


Figure II-4: Schéma de l'architecture 1T1R pour commutation sur banc de test : a) vue en coupe et circuit électrique équivalent, b) vue de dessus. Les lignes métal 1 et 2 sont identiques. Un code couleur différent est utilisé pour faciliter la différenciation sur la vue de dessus. L'empilement mémoire est structuré sous toute la surface du métal 2 (6400 μm²).

II-D. Mesures électriques : de l'AFM en mode conducteur au banc de test

Les mesures électriques ont été réalisées par AFM en mode conducteur sur la première architecture puis sur banc de test pour l'architecture 1R classique et 1T1R.

II-D-1. Microscopie à force atomique en mode conducteur (C-AFM)

La microscopie à force atomique permet de localiser les cellules mémoires de petites dimensions (inférieures à 100 nm) de l'architecture 1R C-AFM et d'y injecter du courant. Pour localiser la cellule mémoire, l'AFM est utilisé en mode dynamique. Ce mode utilise la sensibilité du capteur de force (ensemble levier + pointe) en résonance. Il est mis en oscillation à sa fréquence de résonance grâce à un oscillateur piézoélectrique. L'amplitude de l'oscillation du levier est maintenue constante grâce à la boucle de rétroaction. Celle-ci va détecter et enregistrer les déplacements verticaux induits par les forces interatomiques entre le capteur et la surface de l'échantillon lors du balayage. Ces forces sont de différents types : d'abord de type électrostatique pour des forces de longue portée, puis des forces de capillaires/de Van der Waals, et enfin à des forces répulsives pour les distances les plus courtes (Figure II-5). La mesure de ces forces permet de créer une image de la topographie de la surface de l'échantillon et ainsi de localiser les cellules mémoires.

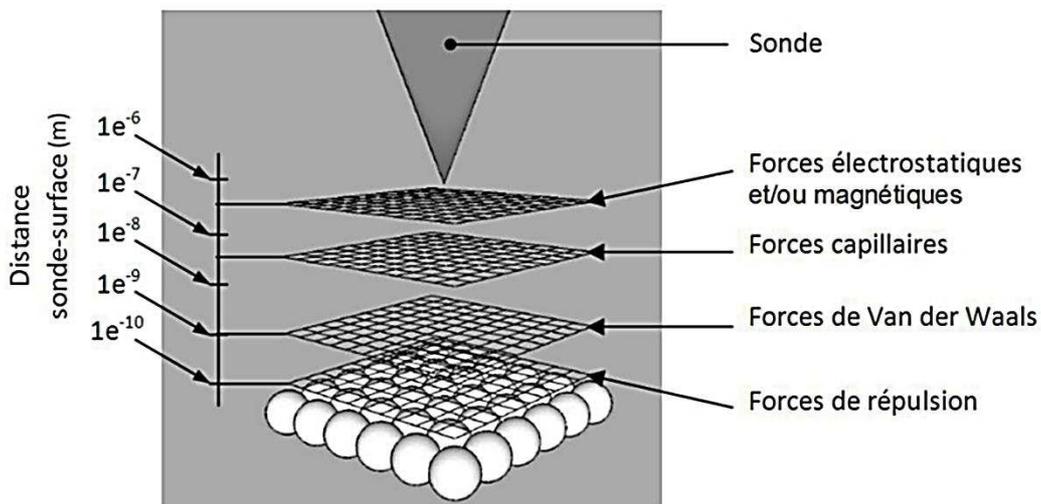


Figure II-5: Représentation des différentes forces d'interaction en fonction de la distance sonde-échantillon.

L'oscillation du capteur de force et le balayage sont ensuite stoppés pour la mesure électrique. La pointe est mise en contact au milieu de l'électrode supérieure de la cellule mémoire et la mesure électrique est lancée. Pour cela, le capteur de force est préalablement relié à un générateur de tension externe (un Keithley 2635B qui permet de mesurer des courants sur une gamme de 10 A à 100 pA) via

le système AFM. Le générateur gère également la limitation du courant lors des opérations de FORMING et de SET. Le support de l'échantillon, placé à la masse, est contacté avec l'électrode inférieure de l'échantillon. Le contact se fait en collant l'échantillon avec de la laque d'argent, en prenant soin de déposer de la laque sur les bords de l'échantillon pour assurer une bonne conduction. La source de tension génère et enregistre le courant entre la pointe et l'échantillon. La pointe doit avoir une faible résistance électrique pour ne pas biaiser les mesures. Le choix de la pointe est donc important. Plusieurs essais de pointe ont été infructueux. Notamment, des pointes en Platine et certaines en silicium dopé Bore se sont vite dégradées. En revanche, les pointes avec un revêtement diamant dopé B (Nanosensors CDT-NCHR) se sont avérées plus robustes. Elles présentent en plus l'avantage d'avoir une nano-rugosité qui améliore la résolution des mesures (*Figure II-6*). Des précautions ont été prises pour limiter les effets parasites bien identifiés de l'humidité de l'air comme l'oxydation en surface de l'échantillon [Arinero 2011] ou les courants de fuite causés par l'injection d'espèces chargées H^+ et OH^- [Hourani 2011]. Les mesures sont réalisées sous atmosphère contrôlée (flux d'azote et humidité < 2%). L'échantillon et la pointe sont également placés dans un four sous flux d'azote à 120°C pendant 12h avant analyse pour éliminer la couche d'eau en surface.

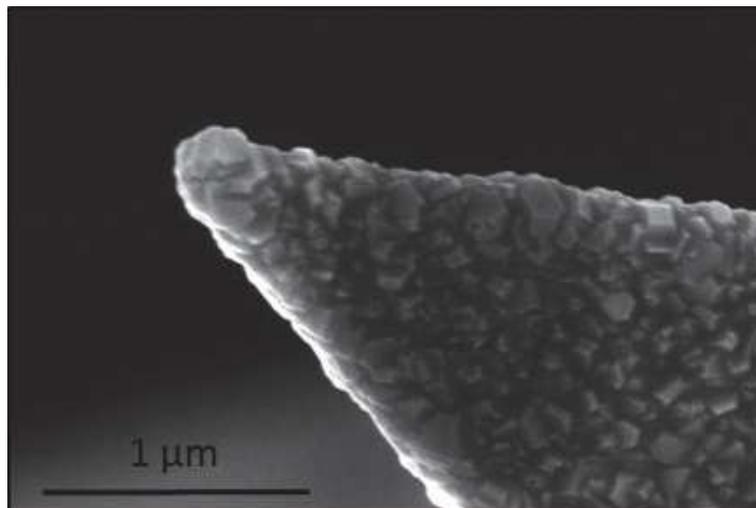


Figure II-6: Image MEB de la nano-rugosité des pointes Nanosensors CDT-NCHR.

II-D-2. Mesures électriques sur banc de test

Ce type de mesure est utilisé depuis longtemps pour caractériser les dispositifs en microélectronique. Le principe et le protocole de mesure est classique. Le wafer de silicium contenant les dispositifs mémoires est placé sur le banc de mesure. Des pointes en tungstène sont placées en contact d'électrodes déportées. Les tests sont réalisés en mode quasi-statique avec un analyseur paramétrique semi-conducteurs Keithley 4200 ou HP4156 présentant une grande sensibilité et un contrôle optimal

du courant. La mesure consiste à appliquer une rampe de tension d'environ 1V/s aux bornes de la cellule mémoire par l'analyseur paramétrique qui contrôle et mesure le courant traversant la cellule mémoire. Cette méthode simple permet de vérifier le fonctionnement d'une cellule mémoire et d'extraire des paramètres électriques de programmation à partir des caractéristiques tension-courant de toutes les opérations de programmation de la cellule mémoire. Pour les structures 1R, seuls deux pointes sont utilisées. Elles sont placées sur les reprises de contact des électrodes inférieure et supérieure. Dans le cas de structures 1T1R, quatre pointes sont employées. Deux servent à adresser et ouvrir le transistor, les deux autres mesurent le courant traversant la cellule mémoire.

II-D-3. Mesures électriques *in-situ* TEM

Des mesures électriques ont été réalisées *in-situ* sur des lames minces dans le TEM à l'aide d'un porte-objet spécifique. Le porte-objet et l'architecture 1R classique modifiée qui a été utilisée sont présentés au chapitre VI.

II-D-4. Limitation du courant : courant de compliance

Une limitation du courant traversant l'élément commutatif est nécessaire lors des étapes de FORMING et de SET pour éviter le claquage du dispositif.

Dans le cas idéal, cette limitation est réalisée en intégrant un transistor en série avec la cellule mémoire (structure 1T1R). Le transistor permet de contrôler précisément le courant de compliance. Pendant les opérations de FORMING et de SET, une tension V_G constante est appliquée sur la grille du transistor et une tension V_{1T1R} est appliquée aux bornes de la cellule mémoire. Au début de l'opération d'écriture, l'élément résistif se trouve dans un état de haute résistance. Ainsi, l'essentiel de la tension appliquée V_{1T1R} se trouve à ses bornes. Lorsque la tension devient suffisante, la commutation se produit et le courant augmente rapidement. Cette hausse du courant dans la cellule mémoire 1T1R se traduit par une augmentation de la tension aux bornes du transistor MOS. Par conséquent, pendant la commutation vers l'état LRS, la tension aux bornes de l'élément résistif diminue simultanément avec l'augmentation de la tension aux bornes du transistor. A la fin de la commutation, l'élément résistif se trouve dans l'état LRS et la tension appliquée V_{1T1R} se retrouve répartie entre l'élément résistif et le transistor. En diminuant la tension aux bornes de la cellule mémoire, le transistor MOS permet (i) de limiter le courant traversant l'élément résistif et (ii) d'arrêter la commutation (Figure II-7 a)). Cette limitation du courant sera appelée courant de compliance dans la suite de ce manuscrit.

Pour les structures 1R, la limitation est gérée par le générateur de tension. Cette technique de limitation est cependant moins efficace que l'intégration d'un transistor à cause de la transition très rapide du courant dans la cellule mémoire lors du déclenchement de l'opération de FORMING ou de SET. La décharge des capacités parasites du câblage entre le générateur et la cellule mémoire entraîne une augmentation brutale du courant [Kalantarian 2012, Yu 2016]. Le courant traversant l'élément commutatif peut alors être supérieur à la valeur fixée (effet dit d' «overshoot»). Le courant ayant réellement traversé la mémoire est alors donné par le courant atteint lors de l'opération de RESET (Figure II-7 b)). Pour essayer de limiter ce phénomène d'overshoot fréquent pour les structures 1R, nous avons décidé de polariser les mémoires avec une seconde méthode permettant de passer par des états transitoires successifs lors de l'étape de FORMING. Le FORMING est donc réalisé en plusieurs étapes au cours desquelles la valeur du courant est incrémentée progressivement jusqu'à la valeur du courant de compliance final souhaité. La mémoire passe donc par plusieurs cycles intermédiaires (Figure II-7 b)) permettant ainsi de conditionner de façon moins brutale la mémoire. Cependant, elle n'assure pas à 100% qu'un overshoot ne se produise pas.

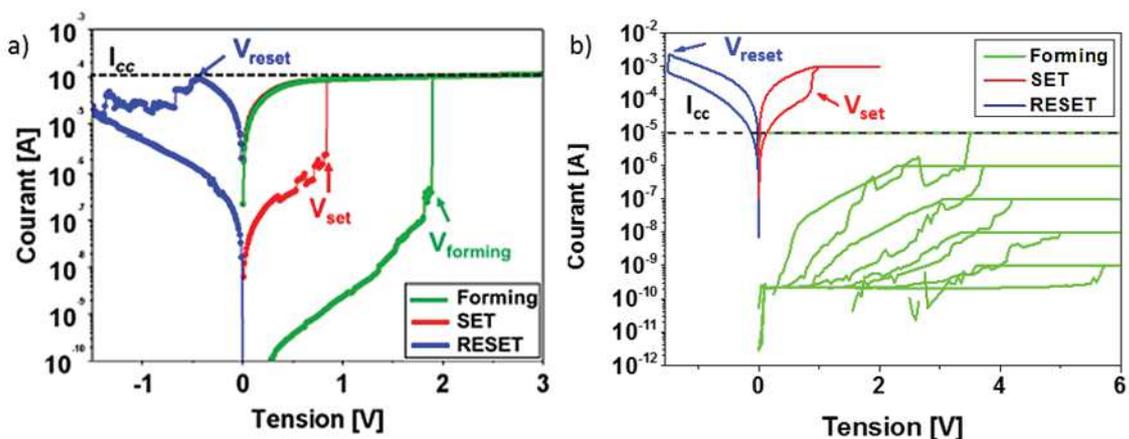


Figure II-7: Mise en évidence du phénomène d'overshoot. Courbes $I(V)$ d'un empilement TiN/Ti/HfO₂/TiN : a) intégré avec un transistor (tiré de [Cabout 2014]) et b) sans transistor (un Forming progressif est appliqué dans ce cas pour essayer de limiter le phénomène d'overshoot). Le courant de compliance est représenté par la ligne noire en pointillée.

II-E. Sonde ionique focalisée

La sonde ionique focalisée (FIB pour Focused Ion Beam) est un instrument très répandu dans le domaine de la microélectronique. Son utilisation est souvent associée à la fabrication d'échantillons structurés à une petite échelle (micrométrique à nanométrique). Cette technique est particulièrement nécessaire pour la préparation de lame minces de microscopie électronique en transmission (TEM pour Transmission Electron Microscopy) lorsqu'il s'agit de prélever la lame dans une zone très localisée comme par exemple un transistor identifié comme défectueux parmi des millions de transistors sur un

circuit intégré. D'autres techniques de préparation de lame mince TEM existent comme la préparation mécanique à base de polissage et/ou de découpe suivie d'amincissement par ions Argon. Cependant, le FIB reste le seul instrument permettant de travailler sur une zone très localisée.

II-E-1. Principe

Le principe du FIB repose sur l'utilisation d'un faisceau d'ions pour graver un matériau ou réaliser des dépôts localisés. L'impact des ions accélérés dans la colonne FIB induit des collisions balistiques avec le matériau. Ces collisions engendrent la formation d'électrons secondaires pouvant être collectés par un détecteur pour imager l'échantillon. Le matériau est abrasé si les atomes reçoivent une énergie suffisante, par transfert d'énergie cinétique des ions, pour rompre leurs liaisons et si pour un atome incident, plus d'un atome est éjecté. Les dépôts localisés sont réalisés à l'aide d'un précurseur gazeux, généré par sublimation ou évaporation sous l'effet du vide et injecté par une buse introduite dans la chambre. Le précurseur s'adsorbe à la surface de l'échantillon et est ensuite décomposé par l'action conjointe du faisceau primaire et des électrons secondaires. Les FIB utilisés dans cette thèse, un FIB Strata 400 (FEI) et un FIB Hélios 450S (FEI), sont dits à double faisceau (Figure II-8), c'est-à-dire qu'ils possèdent une source d'ions et une source d'électrons. Il est donc possible d'imager avec le faisceau d'électrons, sans endommager l'échantillon, tout en utilisant le faisceau d'ions Ga^+ . L'utilisation du FIB pour la préparation de lames minces à l'avantage de permettre d'extraire des éléments localisés grâce à la résolution de son mode d'imagerie (5 nm de résolution). Néanmoins, il possède des inconvénients, à savoir les dommages et la contamination générés par les ions gallium. Les ions de haute énergie, qui impactent l'échantillon, peuvent créer des défauts de structure cristalline ou même amorphiser le matériau sur une épaisseur de plusieurs nanomètres (environ 1 nm par kV dans du silicium). L'implantation d'ions gallium, qui modifie la composition chimique et la structure cristalline de l'échantillon est également problématique. L'utilisation de tensions d'accélération basses (quelques kV) sur les instruments récents permet de minimiser l'impact de la préparation d'échantillon sur les mesures effectuées. En plus des colonnes d'ions et d'électrons, les FIB disposent chacun d'un micromanipulateur (Omniprobe 200) et de différents précurseurs gazeux pour réaliser des dépôts à base de Tungstène, de Carbone, de Platine et d'oxyde de silicium.

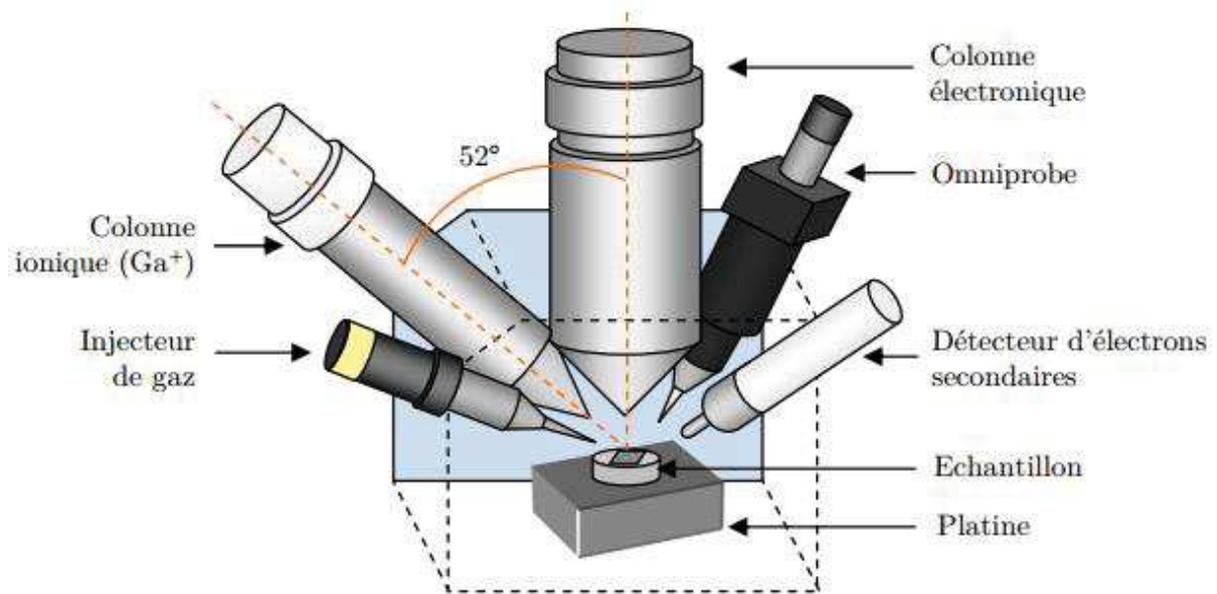


Figure II-8: Schéma d'un FIB double-faisceau, tiré de [Denneulin 2012].

II-E-2. Préparation des échantillons

Pour les analyses en TEM, il est nécessaire d'éviter au maximum l'absorption des électrons par l'échantillon suite aux collisions inélastiques avec les atomes. Pour cela, l'échantillon doit être suffisamment fin, typiquement 100 nm, pour permettre la transmission des électrons. La préparation des échantillons est réalisée à l'aide du FIB.

II-E-2-a) Préparation TEM classique

Un protocole « classique » de préparation de lame TEM est présenté dans cette partie (Figure II-9) [Mayer 2007]. Toute la préparation est suivie à l'aide du faisceau d'électrons ce qui permet de contrôler constamment les étapes de dépôts/gravures/extraction sans avoir à imager directement avec le faisceau d'ions, générateur d'artefacts.

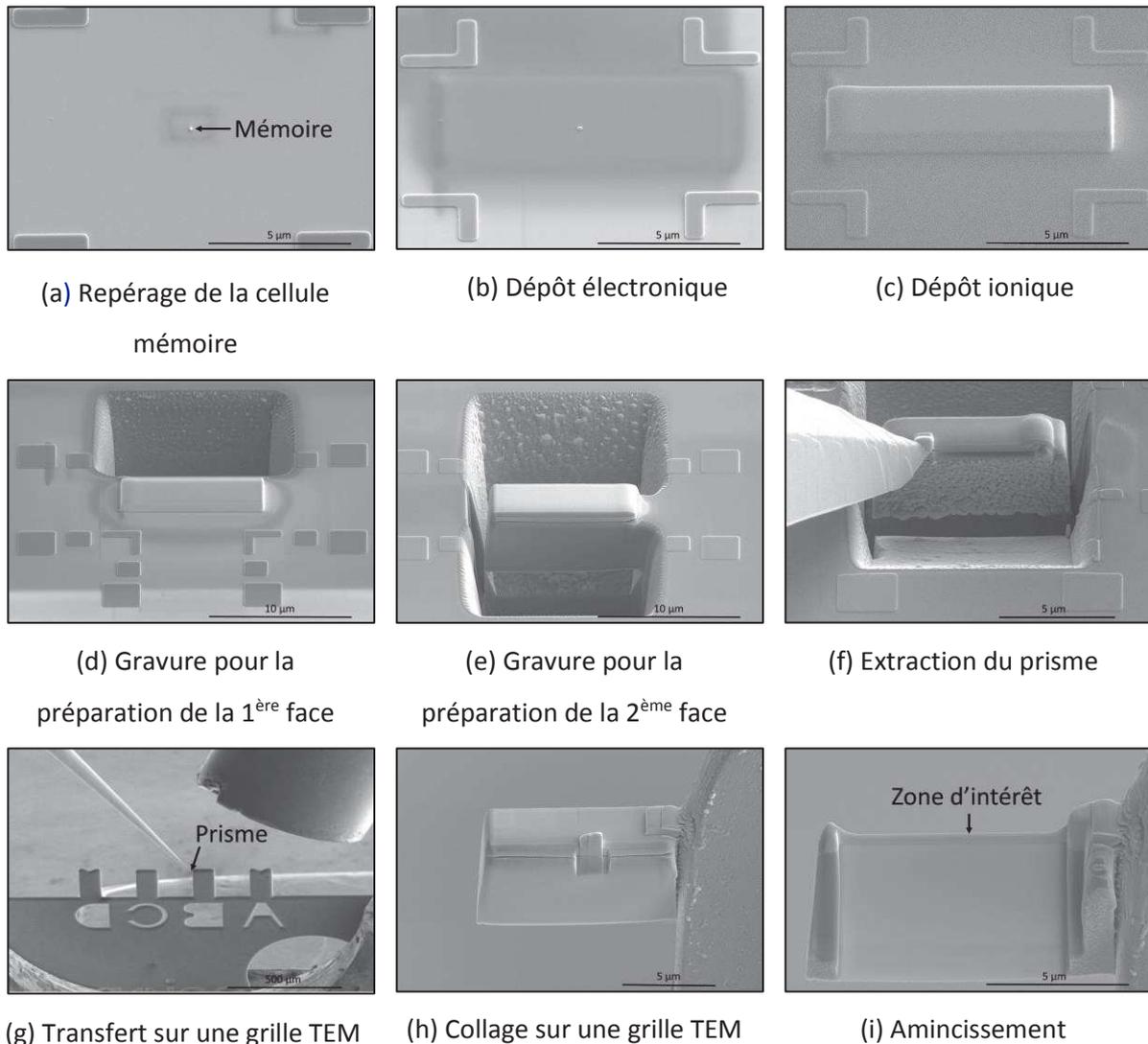


Figure II-9: Images MEB des différentes étapes de la préparation classique d'une lame TEM.

Protection (a-c) : Des dépôts protecteurs sont réalisés sur la surface de l'échantillon. Ils protègent la région à analyser du bombardement ionique des étapes suivantes et permet également de lisser les éventuelles topographies de surface. Ces topographies engendrant des effets de rideaux lors de l'amincissement final (voir plus loin, préparation en face arrière). Un premier dépôt de carbone est généralement réalisé sous faisceau électronique (quelques centaines de nanomètres d'épaisseur) pour éviter la détérioration de la surface par le faisceau d'ions (implantation du gallium, amorphisation, compétition gravure vs dépôt). Un deuxième dépôt de platine est ensuite effectué sous faisceau ionique pour déposer une couche épaisse (quelques micromètres). Ce dépôt vient générer des défauts uniquement dans le matériau déposé sous faisceau d'électrons qui agit alors comme couche sacrificielle préservant ainsi l'échantillon.

Extraction (d-f) : Un prisme suspendu est gravé autour de la région d'intérêt précédemment protégée par les dépôts. Un des bords du prisme n'est pas totalement gravé afin de le maintenir. Un

micromanipulateur est ensuite approché du prisme, mis en contact puis collé grâce à un dépôt local entre l'extrémité du manipulateur et le prisme. La dernière partie reliant le prisme à l'échantillon massif est finalement gravée.

Transfert (g-h) : Le prisme est approché, à l'aide du micromanipulateur, de la grille TEM. Il est ensuite collé par un dépôt métallique puis séparé du manipulateur par gravure FIB.

Amincissement (i) : L'échantillon, placé sur la grille, est finalement aminci au niveau de la zone d'intérêt à l'aide du faisceau d'ions. L'épaisseur de la région d'intérêt doit être amincie autour de 100 nm pour permettre la transmission des électrons dans le TEM. Dans un premier temps, un amincissement rapide est réalisé avec des ions de haute énergie (30 keV). La tension du faisceau d'ions est ensuite réduite au fur et à mesure de l'amincissement de la lame TEM (30 keV, 16 keV, 8 keV et 5 keV). Une fois l'épaisseur de lame voulue atteinte, la lame TEM est « nettoyée » (« cleaning ») avec des ions de basse énergie (2 keV) afin de réduire la zone endommagée par les ions de plus haute énergie et d'obtenir une lame très mince. La zone d'intérêt est au niveau de la partie supérieure de la lame.

II-E-2-b) Préparation TEM « face arrière »

Pour certaines techniques d'analyses TEM, notamment la spectroscopie de perte d'énergie des électrons, il est nécessaire d'avoir des échantillons d'épaisseur constante et relativement faible (typiquement en dessous de 50nm) sur la zone d'intérêt. Ces conditions sont plus difficilement réalisables avec le protocole « classique » de préparation d'échantillon. Dans ce cas-là, un protocole de préparation d'échantillon appelé amincissement « face arrière » est employé (Figure II-10). Dans cette approche, le prisme extrait est retourné à 180° (la surface de l'échantillon se trouve alors en bas de la lame TEM) avant d'être affiné. Les étapes de protection et d'extraction de la préparation « face-arrière » sont identiques à celles du protocole « classique ». Lors de l'étape de transfert, le prisme est collé sur une pointe qui a la particularité de pouvoir réaliser des rotations à 360° dans le plan. La pointe est d'abord tournée de 90° pour abraser la partie inférieure du prisme, ce qui favorise le dépôt dans l'une des étapes suivantes. Ensuite, la pointe est de nouveau tournée de 90° pour placer la surface de l'échantillon en bas de la future lame TEM. Le prisme est alors extrait et collé sur une grille TEM, comme pour l'étape 3. Une fois collé, un dépôt est réalisé sur la partie abrasée précédemment pour éviter les effets de drapage de l'échantillon. Enfin, le prisme est aminci de manière classique à la seule différence que l'angle entre la colonne ionique et la surface est légèrement modifié pour compenser

la forme gaussienne du faisceau d'ions. Cette méthode permet d'atteindre des épaisseurs de lames sub-50 nm car le silicium placé en haut de lame agit comme un excellent masque au faisceau FIB gaussien et permet également de s'affranchir des effets de rideaux générés par les structures supérieures.

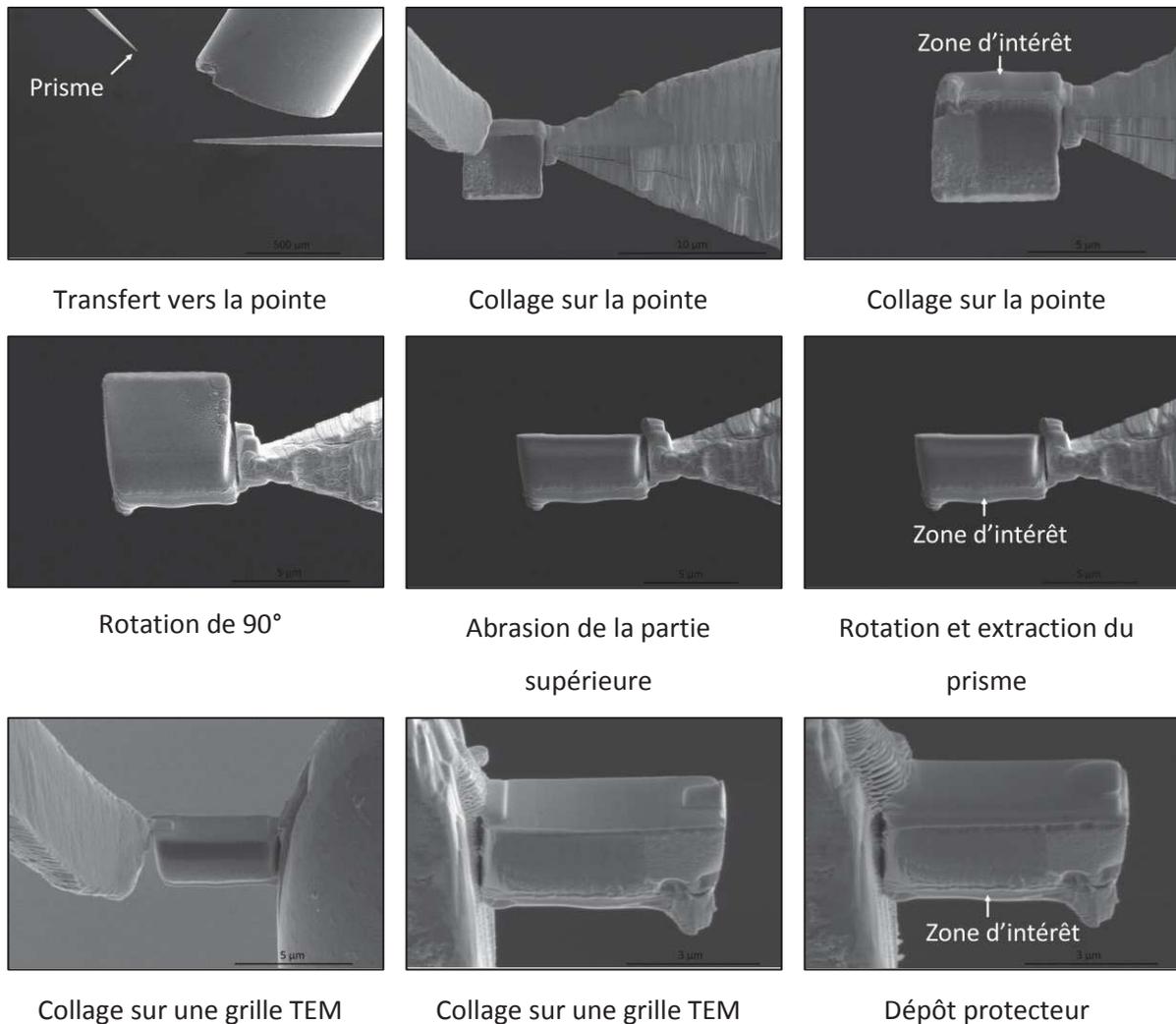


Figure II-10: Images MEB illustrant les étapes additionnelles de la préparation « face arrière » TEM par rapport à la préparation classique TEM.

II-E-2-c) Les effets de drapage

Les effets de drapage, aussi appelés effets de rideaux sont le résultat d'un amincissement ionique sur un échantillon contenant des matériaux de densité et de dureté relativement différentes. Leurs vitesses de gravure respectives vont donc également varier fortement. Le schéma ci-dessous aide à comprendre ce phénomène par simple visualisation. Lors de la gravure sur un flanc d'échantillon pour la réalisation d'une simple coupe ou d'une lame TEM, la forme gaussienne du faisceau FIB génère une

légère pente, typiquement entre 2 et 4 degrés pour du silicium. Cette pente est notée A sur la Figure II-11 ci-dessous. Sur les exemples a) et b), l'échantillon présente une cavité. Sur la Figure II-11 a), la préparation est classique en face avant. Lorsque le faisceau FIB balaie la cavité, la pente A est générée uniquement sous le via (pour vertical interconnect access, ligne connectant deux niveaux de métaux), cette partie est notée B sur le schéma. Ceci engendre naturellement un décrochage de part et d'autre de la cavité. Au final, la partie sous la cavité sera plus mince si ce schéma est reproduit de part et d'autre de la lame TEM. La zone rouge représentant la zone d'intérêt à étudier en TEM, cette zone sera donc amenée à disparaître lors d'une préparation très mince et l'épaisseur de la lame sera inhomogène. Sur ce même échantillon, la Figure II-11 b) propose un amincissement dit face arrière. Dans ce cas, la cavité est en bas de lame. L'effet de rideau sera toujours présent mais en dehors de notre zone d'intérêt qui présente alors une épaisseur homogène avec la possibilité d'obtenir une lame très fine tout en conservant la zone à étudier. Dans les Figure II-11 c) et d), nous sommes en présence d'un matériau plus dur (en foncé) que le silicium. Ceci est typiquement le cas dans un dispositif avec une électrode supérieure structurée en titane ou lorsqu'un via en tungstène est présent au-dessus du point mémoire. Dans ce cas précis, la pente créée par le faisceau FIB sera plus grande dans le matériau dur. Ainsi, la face notée C est moins verticale que la pente A. Lorsque le FIB atteint le silicium sous le matériau dur, la pente C' est la même que A mais avec une surépaisseur de l'échantillon au niveau de notre zone d'intérêt. Une approche en face arrière illustrée en d) permet de conserver une épaisseur homogène au niveau de notre zone d'intérêt.

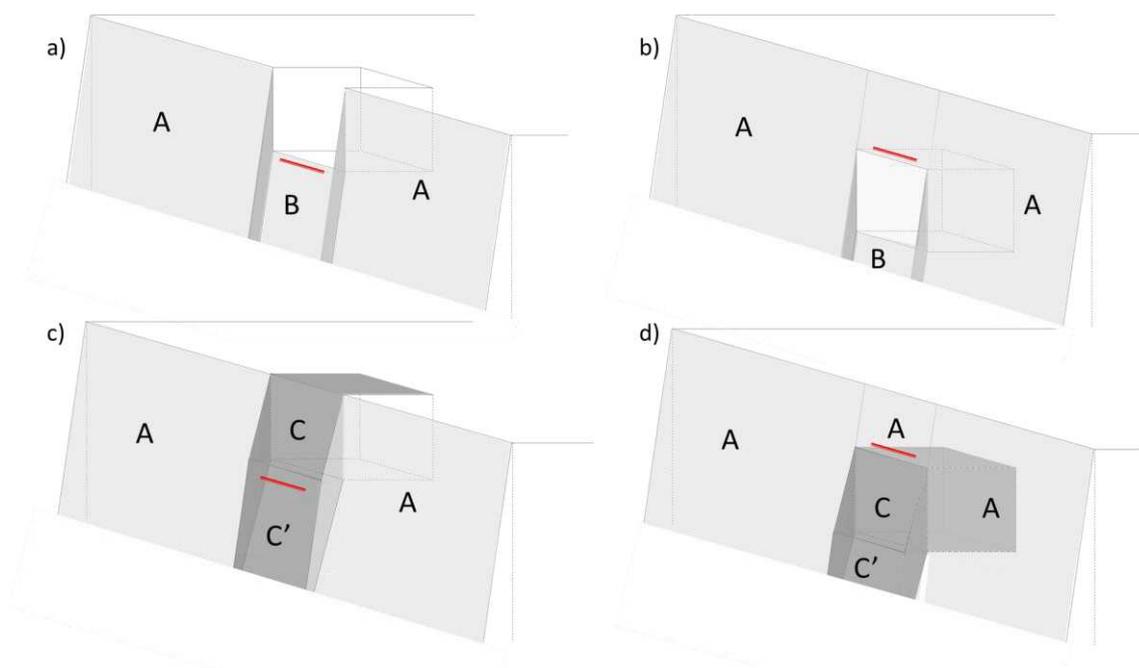


Figure II-11: Explication de l'effet de drapage sur une cavité (en haut) et un dispositif (en bas) : a) et c) préparations classiques ; b) et d) préparations face arrière.

Au cours de cette thèse, toutes les lames destinées à l'analyse EELS sont préparées par « face arrière », hormis les lames pour les expériences *in-situ* qui nécessitent une préparation particulière (cf. chapitre VI). Leurs épaisseurs sont de 50-60 nm.

II-F. Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission est une technique d'analyse locale qui permet d'étudier un objet typiquement depuis l'échelle micrométrique jusqu'à l'échelle atomique en exploitant l'interaction d'une source d'électrons monocinétiques (200-300 kV) avec la matière. Cet outil très diversifié permet un large panel de mesures depuis l'imagerie jusqu'à l'analyse de la composition chimique et de la structure électronique [Egerton 2011, Reimer 2008]. De nouvelles expertises se développent ces dernières années dans le domaine de la mesure des champs (électrique, magnétique, déformation) et des méthodes *in situ* [Claverie 2013]. Dans ce travail de thèse, la microscopie électronique en transmission a été mise en œuvre pour le repérage et l'analyse des couches de l'empilement mémoire par imagerie et à l'aide de cartographies chimiques élémentaires. Dans cette partie, nous présentons le principe d'un microscope électronique en transmission, les modes d'imagerie et d'analyse chimique ainsi que les instruments utilisés.

II-F-1. Principe

Dans un microscope électronique en transmission, des électrons accélérés à haute énergie vont traverser un échantillon d'une épaisseur sub-micrométrique pour former une image avec une résolution atomique. Le microscope électronique en transmission est composé principalement des éléments suivants (Figure II-12) :

- une colonne sous ultra-vide ;
- une source d'électrons : dans notre cas, les électrons sont générés à partir d'une pointe de tungstène sur laquelle un fort champ électrique est appliqué (Field Emission Gun ou FEG) ;
- des lentilles électromagnétiques dont la lentille principale, celle qui donne la première image de l'objet, est la lentille objectif ;
- des diaphragmes : il s'agit de petits disques métalliques possédant une ouverture centrale pour laisser passer le faisceau d'électrons mais suffisamment épais pour empêcher les électrons de les traverser. Ils filtrent et excluent ainsi les électrons dispersés loin de l'axe optique ;
- un système d'acquisition et de détecteurs qui permettent de former les différentes images en fonction du mode utilisé ;
- un porte-objet contenant la lame mince à analyser.

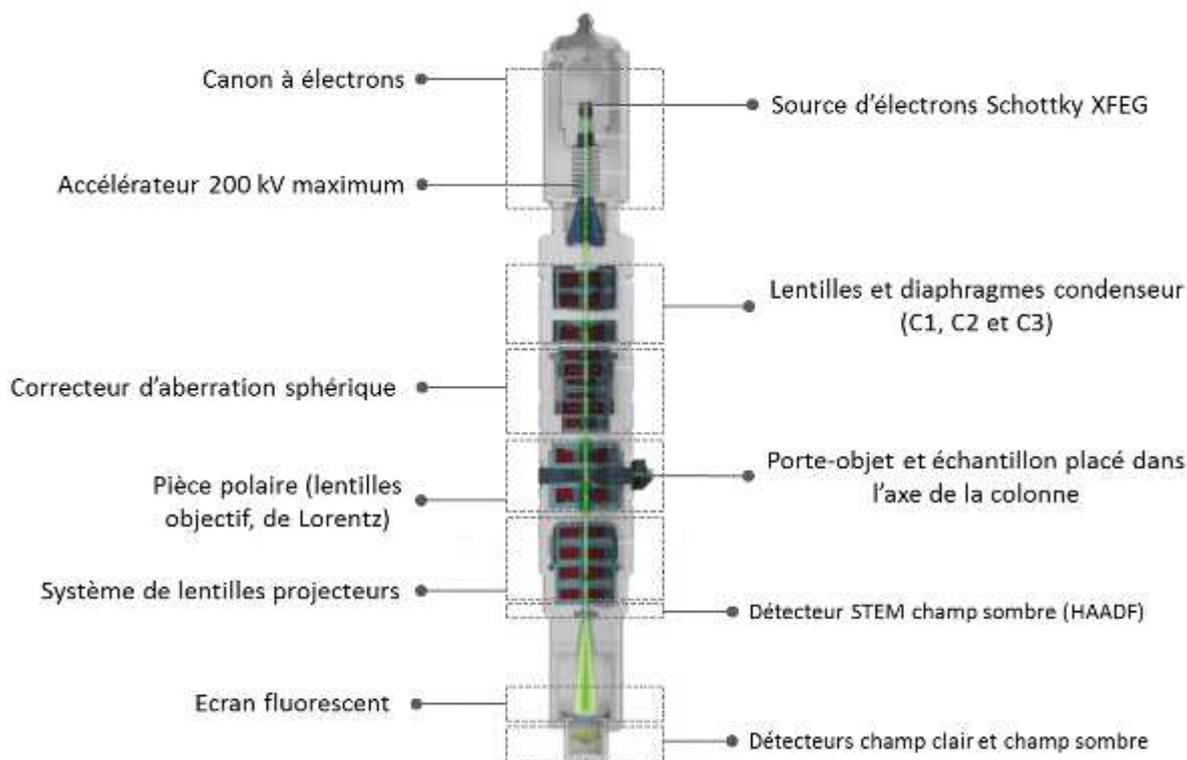


Figure II-12: Schéma illustrant le TEM Titan Thémis (FEI).

II-F-2. Modes STEM-HAADF, ADF ET BF

Il existe deux modes principaux pour l'imagerie en microscopie électronique en transmission : le mode TEM et le mode STEM (Scanning TEM). Nous ne présenterons ici que le mode utilisé dans ce travail, le mode STEM.

Dans le mode STEM, le faisceau d'électrons est condensé en une sonde focalisée (Figure II-13 a)). La sonde ainsi obtenue est balayée sur la zone d'intérêt de l'échantillon. Grâce à la correction d'aberration sphérique, la taille de la sonde est plus petite que la distance entre les atomes du cristal (de l'ordre de l'Angström). Elle permet ainsi la détection des colonnes atomiques.

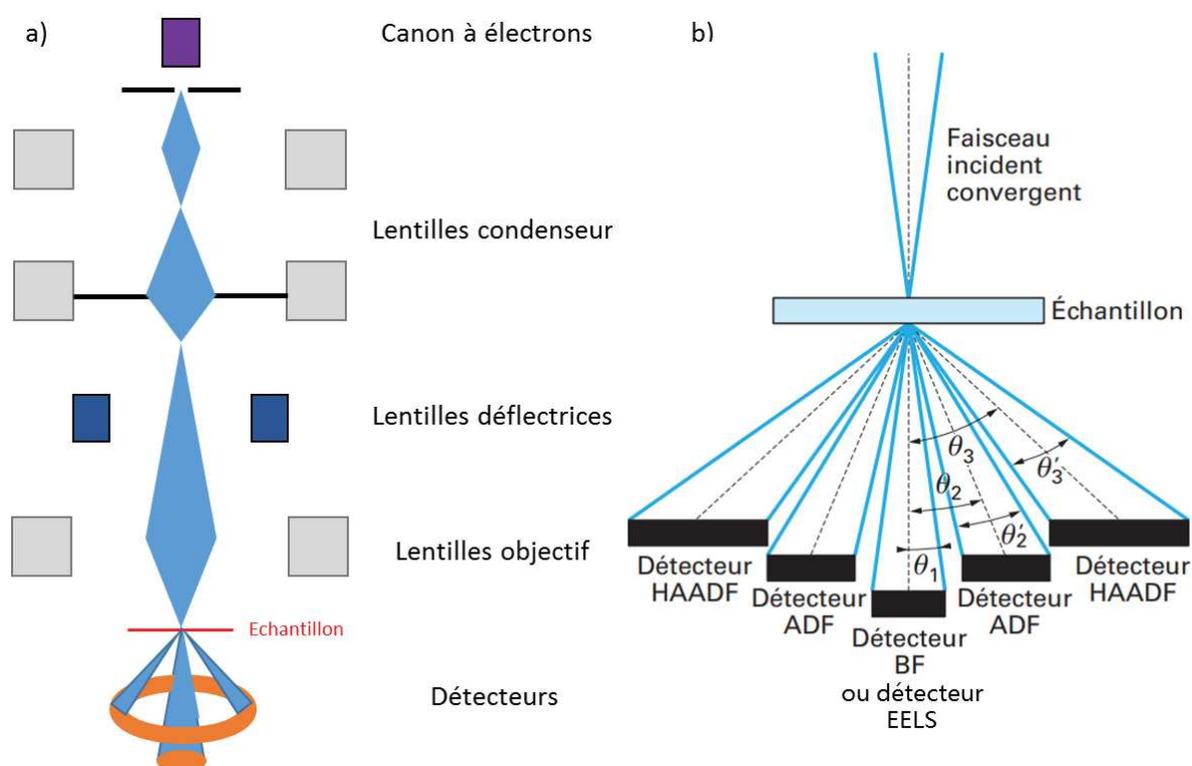


Figure II-13: Schéma a) du mode STEM et b) de la détection STEM: Bright Field (BF), Annular Dark Field (ADF), High Angular Annular Dark Field (HAADF). Les ordres de grandeur des angles de collection définis par les détecteurs annulaires sont $\theta_1 \approx 10$ mrad, $\theta_2 \approx 15$ à 50 mrad ($\theta'_2 \approx 10$ à 30 mrad), $\theta_3 \approx 50$ à 200 mrad ($\theta'_3 \approx 30$ à 50 mrad), tiré de [Miroslav 2008].

En chaque point de l'échantillon balayé par la sonde, le faisceau d'électrons est diffusé puis collecté à différents angles par différents détecteurs (Figure II-13 b)). Les électrons diffusés de manière inélastique avec petit angle proche de l'axe optique du faisceau incident (θ_1) sont collectés soit par un détecteur en champ clair (BF pour Bright Field), soit par le détecteur EELS (Figure II-14 a). Au-delà du domaine de collection angulaire du détecteur BF, la diffusion des électrons est élastique.

Les électrons diffusés dans un domaine angulaire supérieur à 50 mrad (θ_3) sont collectés par un détecteur annulaire aux grands angles (HAADF pour High Angle Annular Dark Field). Pour des angles supérieurs à 80-90 mrad, la diffusion est essentiellement une diffusion de Rutherford. Dans ce cas, la probabilité pour qu'un électron soit diffusé aux grands angles est fonction du numéro atomique Z. Généralement, l'intensité HAADF est proportionnelle à Z^n avec n compris entre 1,6 et 2, en fonction des conditions d'imagerie [Oxley 2017]. Les images STEM-HAADF aux grands angles ont donc un contraste essentiellement chimique, les éléments les plus lourds apparaissant plus brillants. Pour des angles inférieurs, un contraste de diffraction subsiste avec le contraste de numéro atomique.

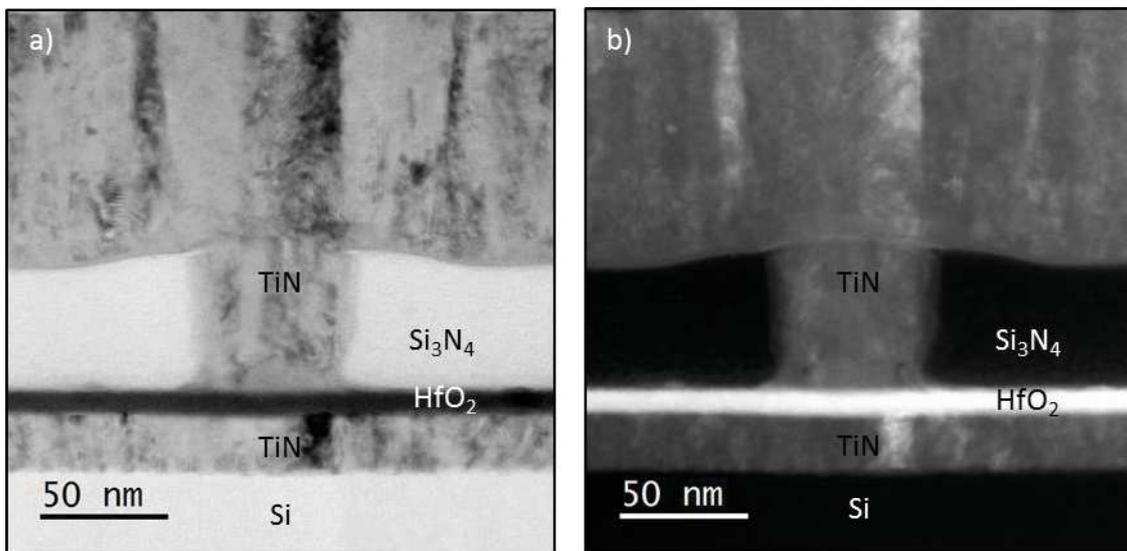


Figure II-14: Images STEM d'une mémoire dans son état de référence : a) détecteur BF et b) détecteur HAADF.

Ainsi, sur les images STEM-HAADF de la Figure II-14 qui présente l'état structural de l'empilement mémoire dans son état de référence, les différentes couches formées d'éléments légers (N, O, Si et Ti) et de l'élément lourd (Hf) subsiste un contraste au niveau des couches constituant les électrodes car l'angle de collection dans nos expériences est de l'ordre de 50-60 mrad. L'épaisseur attendue des couches de HfO₂ et de Ti est confirmée (10 nm).

Le mode STEM est compatible avec les techniques d'analyses chimiques comme l'EDX ou l'EELS. Notamment, parce que la diffusion inélastique concernée par l'EELS se fait aux petits angles, l'analyse EELS est réalisée en parallèle de l'analyse ADF/HAADF, le détecteur EELS étant placé en dans l'axe du microscope sous le détecteur BF qui aura été retiré. Nous ne détaillons pas ici l'autre mode d'acquisition en EELS, le mode EFTEM (Energy Filtered Transmission Electron Microscopy) qui n'a pas été utilisé pour de cette thèse. Pour la même raison, nous ne détaillons pas non plus la méthode d'analyse EDX.

II-F-3. Le mode STEM-EELS

II-F-3-a) Principe

Le principe de l'EELS repose sur la distribution en énergie des électrons transmis après avoir interagi inélastiquement avec l'échantillon. La spectroscopie de pertes d'énergie des électrons est l'analyse de la perte d'énergie des électrons du faisceau incident diffusés par l'échantillon. Lorsque les électrons du faisceau incident d'énergie E_0 traversent l'échantillon, une grande partie traverse l'échantillon sans interagir tandis que l'autre partie subit une diffusion inélastique et perd l'énergie ΔE associée à l'excitation des électrons des niveaux externes et des niveaux de cœur des atomes. Les atomes passent alors dans un état excité et peuvent réémettre des photons, rayons X ou électrons Auger par relaxation (Figure II-15). Après avoir traversé l'échantillon, ces électrons diffusés inélastiquement sont dispersés en énergie en fonction de leur vitesse par un spectromètre (prisme magnétique) puis détectés et le signal correspondant constitue les spectres de perte d'énergie des électrons.

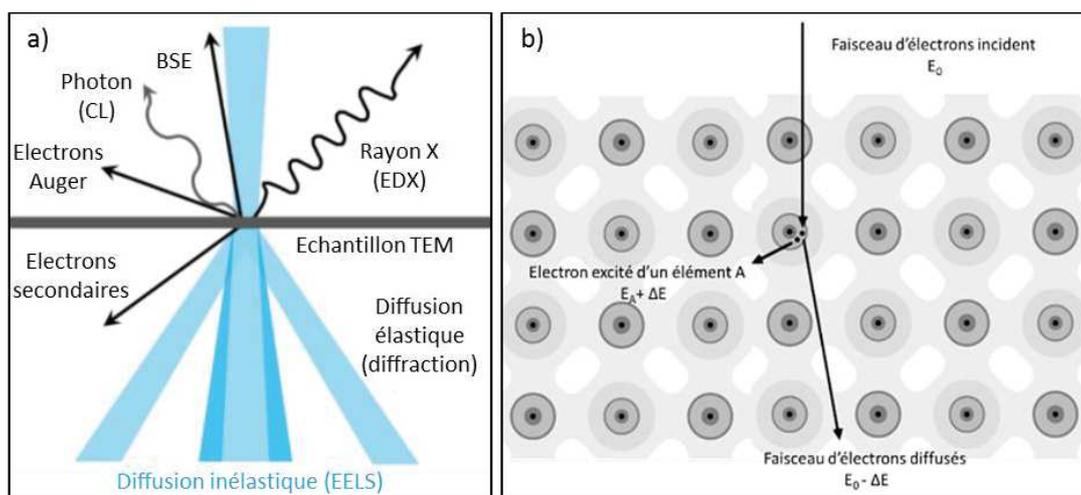


Figure II-15: Représentation a) de l'interaction faisceau d'électron/échantillon et b) de la perte d'énergie du faisceau d'électrons dans un TEM, tiré de [Gatan].

II-F-3-b) Le spectre EELS

On peut distinguer deux régions dans le spectre EELS, le domaine des faibles pertes d'énergie, typiquement de 0 à 100 eV (low-loss) et, au-delà, le domaine des pertes d'énergie lointaines (core-loss) (Figure II-16). Dans les chapitres suivants, les low-loss et les core-loss sont désignés respectivement par LL et CL.

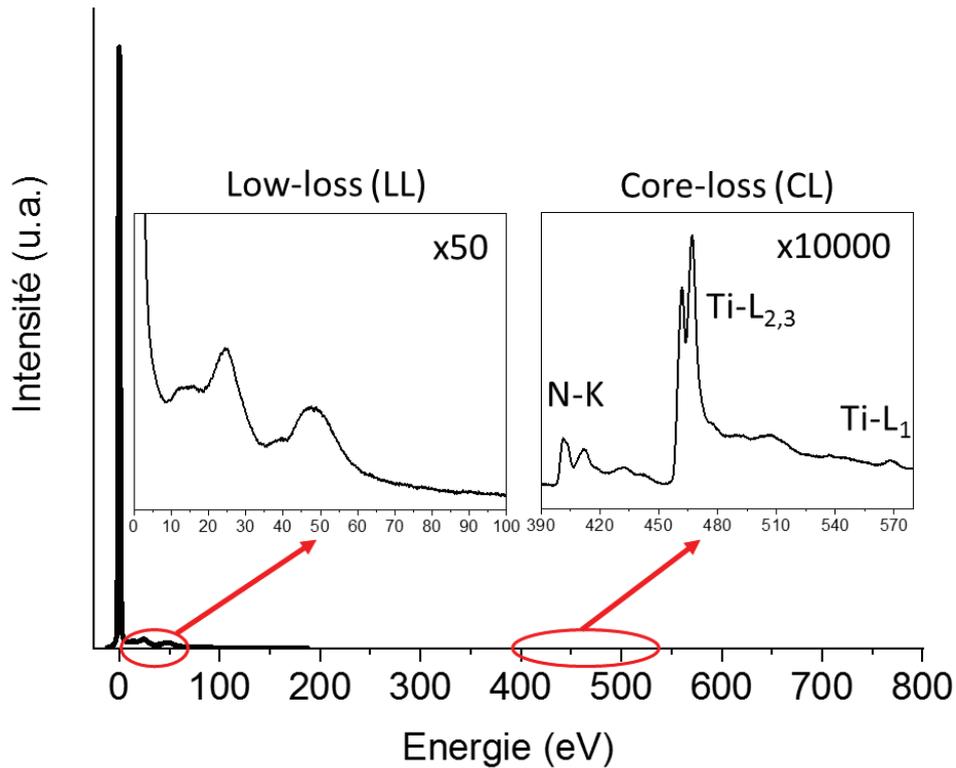


Figure II-16: Spectre EELS du TiN présentant les pertes faibles (low-loss) entre 0 et 100 eV et les pertes lointaines avec le seuil K de l'azote et $L_{2,3}$ du titane.

Faibles pertes d'énergie : Ce domaine comprend le pic sans pertes centré sur l'énergie 0 eV qui correspond aux électrons transmis sans avoir interagi avec l'échantillon et les pertes proches qui comprennent les signatures de transitions inter- (ou intra-) bande et les plasmons. Les plasmons sont des excitations collectives des électrons libres ou quasi-libres. Ce domaine du spectre qui est le plus intense peut être obtenu en quelques millisecondes.

Il est utile pour obtenir une estimation de l'épaisseur de la lame mince qui peut être obtenue en comparant l'aire sous-tendue par l'ensemble du spectre EELS (I) à l'aire sous-tendue par le pic sans perte (I_0) selon la relation [Egerton 2011] :

$$\frac{t}{\lambda} = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (\text{II} - 1)$$

où t est l'épaisseur physique de l'échantillon et λ , le libre parcours moyen de la diffusion inélastique (distance que parcourt l'électron entre deux diffusions considérées comme indépendantes, statistique de Poisson). Pour nos conditions expérimentales d'acquisition (300 kV, angle de collection de 50 mrad), le libre parcours moyen des différentes phases Ti, TiN et HfO_2 est respectivement 98, 112 et 90 nm. La valeur t/λ mesurée pour les lames étudiées dans ce travail est 0,5-0,6, ce qui correspond approximativement à des épaisseurs de lames de 50 à 60 nm.

Une fois le spectromètre mis au point sur le pic sans perte, la largeur à mi-hauteur de ce pic permet également de définir la résolution en énergie de l'expérience EELS. Avec nos microscopes (Tableau II-1),

la résolution en énergie est typiquement comprise entre 1 et 1.2 eV. En pratique, pour les seuils éloignés du pic sans perte, nous refaisons une mise au point du spectromètre en faisant la mise au point sur le doublet $L_{2,3}$ du titane (Figure II-16).

Très sensible à la variation de la structure électronique dans la zone analysée, le spectre de pertes proches, étant relié à la fonction diélectrique du matériau, peut servir pour identifier rapidement une phase dans un échantillon multiphasé si les signatures de ces phases sont suffisamment différenciées comme celles de TiN, Ti et HfO₂ présentées à la Figure II-21 [Grigis 1998].

Pertes lointaines : Ces pertes correspondent à l'ionisation des niveaux électroniques profonds des atomes. Les signatures présentes dans cette région du spectre, appelées distributions caractéristiques, rendent compte de l'interaction des électrons du faisceau incident avec les électrons des niveaux de cœur des atomes. Dans le spectre, elles apparaissent comme un saut d'intensité au-dessus d'un fond continu décroissant à partir d'une énergie qui est caractéristique du niveau d'énergie de l'électron de cœur qui est excité. Dans le cas de nos échantillons, il s'agira des électrons 1s de l'azote et de l'oxygène correspondant respectivement aux niveaux notés N-K et O-K d'énergie 401.6 et 532 eV ainsi que des électrons 2p du Ti correspondant au niveau Ti- $L_{2,3}$ d'énergie 455.5 eV et 3d de Hf correspondant au niveau Hf- $M_{4,5}$ d'énergie 1662 eV (Figure II-23). Ces seuils d'ionisation sont notamment utilisés pour les analyses élémentaires quantitatives (§ II-F-3-d) et leur structure fine (ELNES : Energy-Loss Near-Edge Structure) apportent des informations complémentaires sur l'environnement chimique et la valence des atomes (titane notamment) (§ II-G-3).

II-F-3-c) Le spectre-image

Pour l'étude de nos architectures, il est important de pouvoir acquérir dans une même expérience pour une comparaison ultérieure l'ensemble des spectres EELS correspondant à une zone d'intérêt comme par exemple la zone du point mémoire dans son état initial puis dans son état après FORMING ou RESET.

Le spectre-image est construit comme pour l'image HAADF. La sonde sub-nanométrique balaye la surface d'intérêt et en chaque point de focalisation, un spectre EELS est enregistré (Figure II-17).

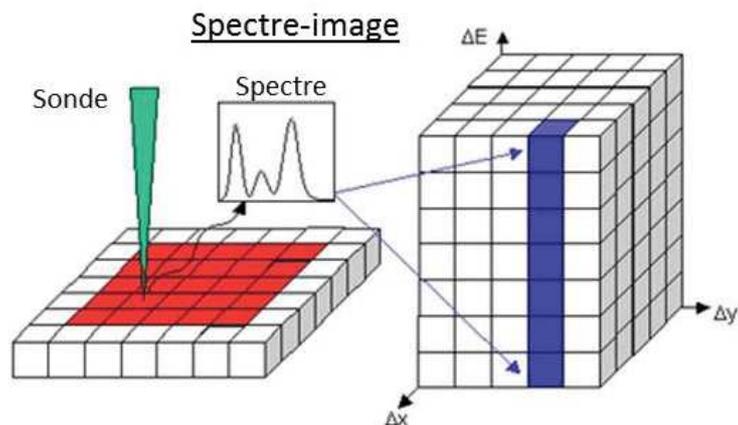


Figure II-17: Représentation du volume de données acquis en STEM-EELS : le spectre-image (Δx , Δy , ΔE).

En pratique, pour acquérir un spectre-image, une image STEM-ADF de la zone d'intérêt est d'abord enregistrée (Figure II-18 a)). Une première fenêtre, appelée Spectrum Image (en vert), est positionnée sur l'image STEM-ADF pour définir la région à analyser. Sur l'exemple de la Figure II-18, la région analysée correspond à un empilement mémoire dans son état de référence. Une deuxième fenêtre, appelée Spatial Drift (en jaune), est positionnée hors de la zone à analyser sur une région présentant des détails bien repérables. Pendant l'acquisition EELS, qui correspond à faire balayer la sonde horizontalement avec un pas défini, ligne par ligne, depuis le point en haut à gauche jusqu'au point en bas à droite du cadre vert, une image est prise dans la région jaune à intervalle régulier pour contrôler et compenser la dérive de l'échantillon au cours de l'acquisition des spectres. Typiquement, la correction de dérive est faite à la fin de l'acquisition d'une rangée horizontale de spectres.

A cause de la grande dynamique dans le spectre EELS (il y a 4 ordres de grandeur dans l'intensité du spectre EELS entre 0 et 1000eV), il est nécessaire d'acquérir séparément les spectres de faibles pertes d'énergie et de pertes d'énergie lointaines pour optimiser l'intensité dans les spectres LL et CL. Il existe un mode, le mode Dual-EELS accessible sur nos microscopes, qui permet d'acquérir simultanément ces deux domaines du spectre en chaque point d'analyse. Un spectre-image est donc acquis pour les LL et un spectre-image pour les CL (Figure II-18 b) et c)). En pratique et de façon systématique pour tous les empilements étudiés, nous avons choisi d'intégrer dans la fenêtre CL les seuils N-K (401.6eV), Ti-L_{2,3} (455.5 eV) et O-K (532 eV). Le seuil Hf-M_{4,5} de haute énergie 1662 eV ne peut être compris dans cette fenêtre. Il a été exploré dans le chapitre IV et le chapitre V et, dans ce cas, le mode dual-EELS a en plus été utilisé en enregistrant simultanément une fenêtre intégrant les seuils N-K, Ti-L_{2,3} et O-K et une fenêtre intégrant le seuil Hf-M_{4,5}.

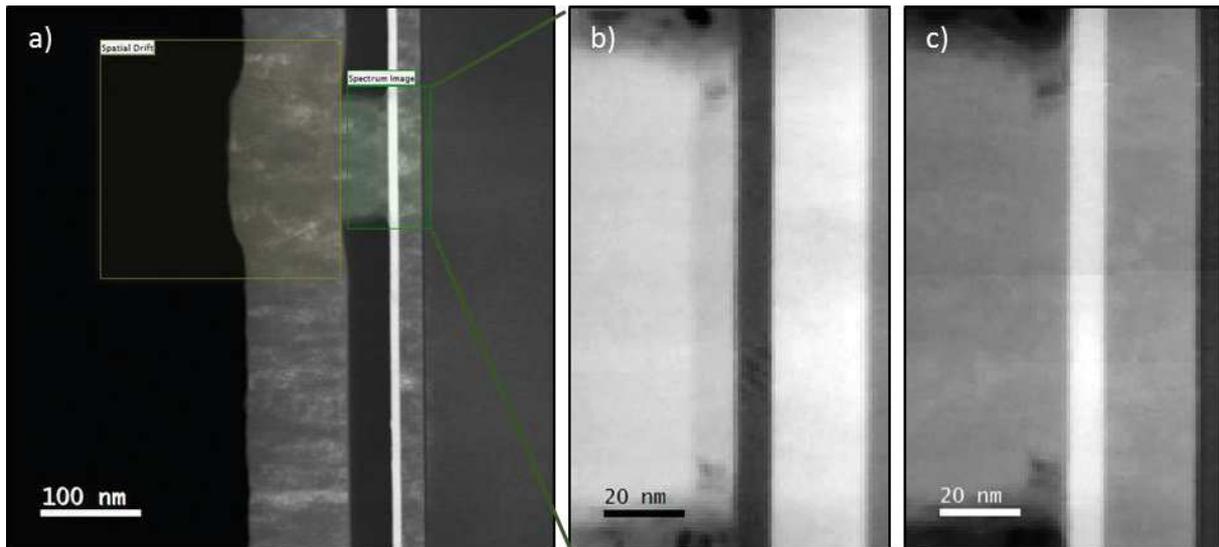


Figure II-18: a) Image STEM-ADF de la mémoire dans son état de référence. La région encadrée en vert correspond à la zone analysée en EELS, celle en jaune à la région imagée pour compenser la dérive de l'échantillon ; b) et c) sont respectivement les spectre-images des LL et CL. Ils sont représentés ici en 2 dimensions avec comme intensité en chaque point du spectre-image égale à l'intensité intégrée dans chaque spectre associé à chaque point.

Des cartographies représentatives de la localisation de chaque élément dans les différentes couches de l'empilement sont ensuite déduites de ces spectres-image grâce à un traitement quantitatif que nous décrivons maintenant.

II-F-3-d) Cartographies de concentrations élémentaires

Pour obtenir les cartographies de concentration élémentaire dans la région analysée (cadre vert), un traitement quantitatif [Egerton 2009] est appliqué à chaque spectre CL issu du spectre-image comme par exemple le spectre obtenu au niveau de l'électrode inférieure TiN de nos mémoires (Figure II-19). Si le fond continu avant la distribution caractéristique N-K de ce spectre peut être extrapolé puis soustrait, l'intensité résultante au niveau de la distribution caractéristique (notée I_c) permet d'estimer la concentration en azote correspondante moyennant la prise en compte de l'angle de collection des électrons expérimental (β). En pratique, l'extrapolation se fait grâce à une loi en puissance AE^{-r} où A et r sont déterminés par un ajustement des moindres carrés et l'intensité de la distribution caractéristique est intégrée sur une fenêtre en énergie Δ au-delà de l'énergie du seuil d'ionisation. De cette façon, l'intégrale $I_c(\beta, \Delta)$ représente la quantité de l'élément (Figure II-19).

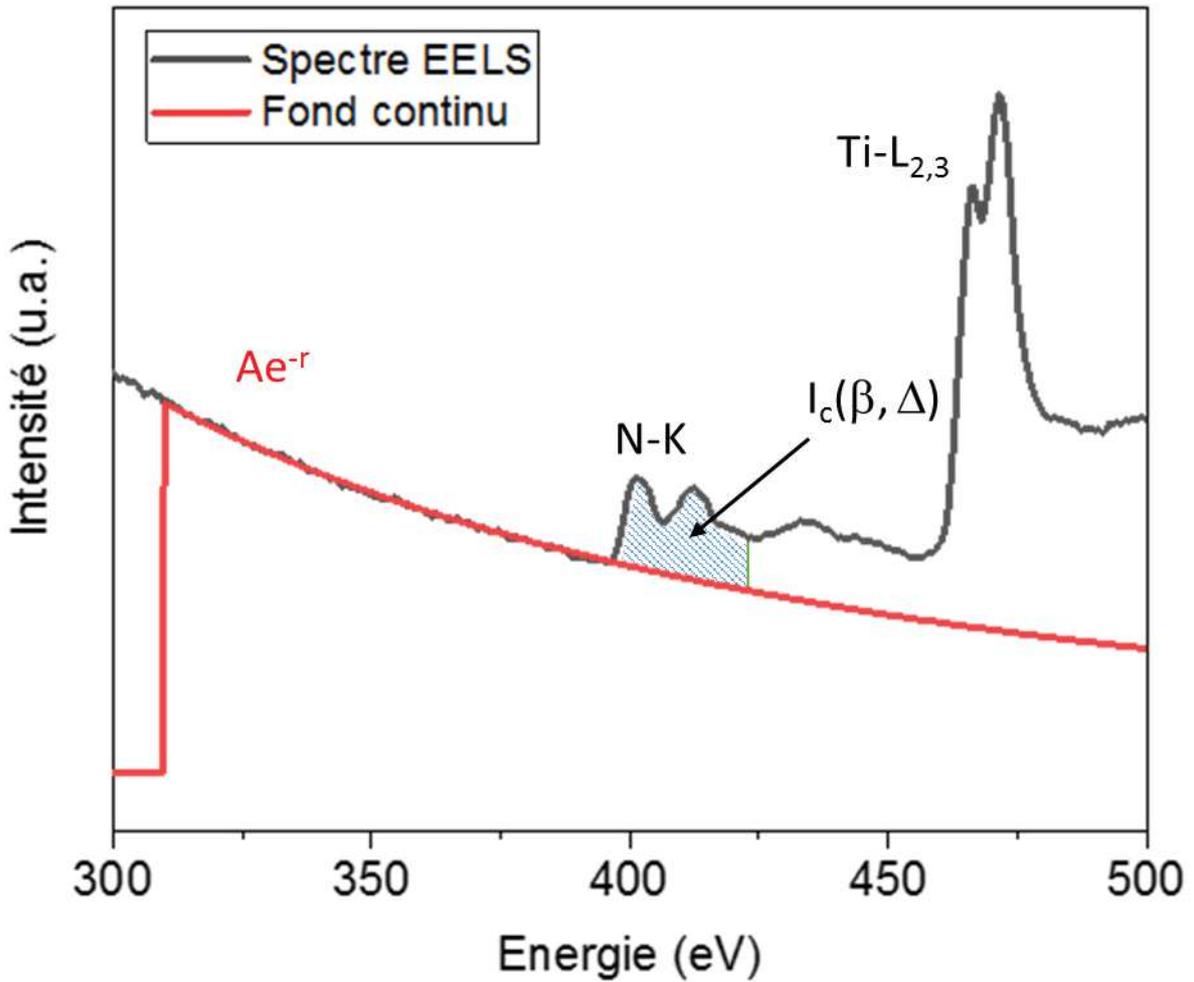


Figure II-19: Procédure d'extrapolation du fond continu et d'intégration de l'intensité du signal pour la quantification élémentaire. Spectre EELS au niveau des seuils N-K et Ti-L_{2,3} de TiN.

Sa densité surfacique (atomes/nm²) peut être ensuite calculée à l'aide de la relation suivante :

$$N_k \sim \frac{I_c(\beta, \Delta)}{I_{LL}(\beta, \Delta) \times \sigma_c(\beta, \Delta)} \quad (\text{II} - 2)$$

La grandeur $\sigma_c(\beta, \Delta)$ est la section efficace d'ionisation partielle calculée pour une diffusion collectée avec un angle maximum β et pour une fenêtre en énergie Δ au-delà de l'énergie du seuil d'ionisation. Typiquement, les modèles hydrogénoïdes (seuils K) ou Hartree-Slater (seuils K et autres seuils L, M) sont utilisés pour ce calcul. Le terme $I_{LL}(\beta, \Delta)$ représente l'intégrale du spectre LL jusqu'à la perte d'énergie Δ incluant le pic sans perte. Si l'épaisseur locale de l'échantillon (t) est connue, le nombre d'atome par unité de volume (concentration élémentaire volumique) n (at/nm³) peut être calculée selon $n = N_k/t$. Soit :

$$n \sim \frac{I_c(\beta, \Delta)}{I_{LL}(\beta, \Delta) \times \sigma_c(\beta, \Delta) \times t} \quad (\text{II} - 3)$$

C'est ce que nous avons pu mettre en œuvre grâce à l'acquisition simultanée en mode dual-EELS du spectre LL correspondant au spectre CL des seuils N-K, Ti-L_{2,3} et O-K. L'épaisseur réduite t/λ en chaque point de la zone analysée est déterminée avec le spectre LL (cf. relation (II — 1)). L'épaisseur réelle t en chaque point de l'échantillon peut alors être approchée si l'on considère un libre parcours moyen $\lambda = 100\text{nm}$ commun pour toutes les phases de l'empilement (valeur moyenne des libres parcours calculés pour Ti, TiN et HfO₂, respectivement de 98, 112 et 90 nm à 300kV). Dans cette thèse, de façon systématique, nous avons déterminé la concentration élémentaire volumique des éléments N, Ti et O. Dans le chapitre IV et le chapitre V, l'approche dual-EELS a été utilisée en plus en corrélant les spectres-image CL pour deux domaines en énergie éloignés de façon à intégrer l'hafnium dans l'analyse. Nous avons donc acquis un spectre-image CL intégrant les distributions caractéristiques N-K (401.6eV), Ti-L_{2,3} (455.5 eV) et O-K (532 eV) et un spectre-image CL intégrant la distribution caractéristique Hf-M_{4,5} (1662 eV). Tous ces traitements ont été réalisés à l'aide du logiciel Digital Micrograph (Version 2.31.734.0).

En pratique, le protocole pour obtenir les cartographies élémentaires est finalement le suivant.

(i) Calibration en énergie : Une dérive en énergie peut avoir lieu au cours de l'acquisition des spectres-image ce qui se traduit par la variation de la position du pic sans perte du spectre LL et la même variation sur la position des signatures du spectre CL associé. La position du maximum du pic sans perte du spectre LL est donc toujours repositionnée à 0 eV en tous les points de la région analysée et la correction appliquée est répercutée sur les spectres CL associés.

(ii) Division par I_{Lixt} : Les spectres CL obtenus en chaque point de la région analysée (cadre vert) sont divisés par l'intensité intégrée sous le pic sans perte et par l'épaisseur qui ont été déterminées à partir du spectre LL correspondant. Cette opération n'a pas pu être effectuée pour les cartographies du chapitre IV et V incluant Hf.

(iii) Enlèvement du bruit : Pour limiter la dérive de la sonde ainsi que l'endommagement des zones analysées sous le faisceau d'électrons, nous avons minimisé le temps d'acquisition (0.1 s pour les CL, 2 ms pour les LL) en chaque point d'analyse, pour rester dans des temps de mesure de 30-40 min, sachant qu'une cartographie correspond à un nombre important de points (plusieurs milliers, typiquement 100x150 points). En conséquence, les spectres EELS sont bruités ce qui rend l'extraction du fond continu délicate et même parfois impossible (Figure II-20). Le bruit est donc minimisé grâce à un traitement par analyse de composantes principales (PCA, Principal Component Analysis)

[Bonnet 1999, Potapov 2016]. Les données brutes du spectre-image sont décomposées en plusieurs composantes en fonctions de leurs variances. Les composantes ayant les plus grandes variances sont sélectionnées pour reconstruire les spectres (6 ou 7 composantes en général), les autres correspondant au bruit de haute fréquence sont éliminées (Figure II-20).

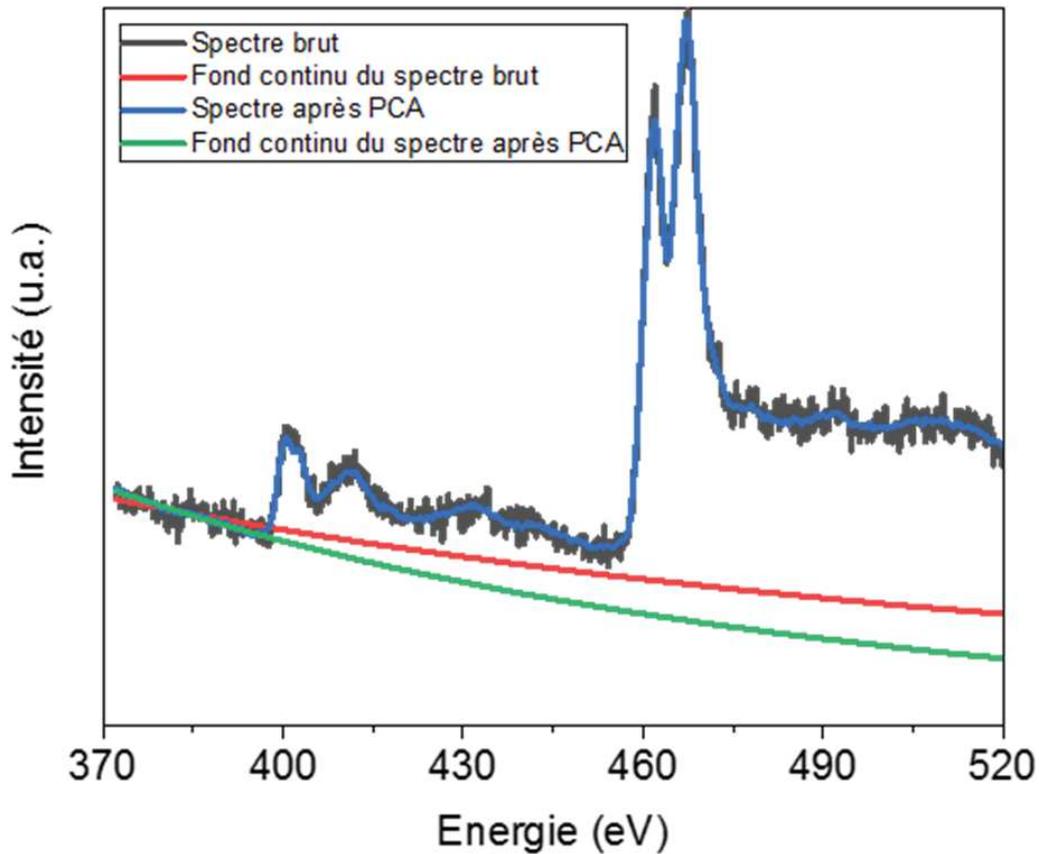


Figure II-20: Spectre EELS acquis en un point d'analyse au niveau d'une couche TiN, brut (noir) et débruité par PCA (bleu) ainsi que les fonds continus extraits correspondants (rouge et vert, respectivement).

(iv) Extrapolation du fond continu, intégration sous le signal et division par la section efficace : Le choix de la fenêtre d'intégration du fond continu avant les distributions caractéristiques (dépendant de l'opérateur) a été défini pour chaque seuil N-K, Ti-L_{2,3}, O-K, Hf-M_{4,5} et reproduit de la même façon sur tous les spectres analysés. La fenêtre d'intégration des distributions caractéristiques a été choisie à 25 eV pour N-K, Ti-L_{2,3} et O-K, après le seuil d'ionisation et à 60 eV, positionnée 40 eV après le seuil pour le seuil retardé Hf-M_{4,5}. La section efficace est évaluée dans le logiciel Digital Micrograph avec le modèle Hartree-Slater.

Le traitement quantitatif précédent est très opérateur-dépendant (choix des fenêtres en énergie pour l'extraction du fond continu et pour l'intégration du signal) et la précision du calcul de la section efficace est limitée, notamment pour les seuils L (cas du Ti) et M (cas de Hf). Nous avons donc décidé pour ce travail d'appliquer une méthode des k facteurs, c'est-à-dire que nous avons déterminé un

facteur correctif des intensités mesurées pour des éléments dont la concentration est connue – par exemple, Ti et N dans la couche TiN de l'électrode inférieure ou encore Hf et O dans la couche HfO₂ en dehors des électrodes - pour quantifier ces éléments dans les autres zones de la région analysée.

(v) Corrections de stœchiométrie : Les densités atomiques calculées précédemment sont d'abord corrigées d'un facteur multiplicatif de façon à respecter la stœchiométrie N/Ti=1 et O/Hf=2 dans les zones « vierges » de TiN (électrode inférieure stœchiométrique) et HfO₂ (HfO₂ en dehors de la zone des électrodes). En pratique, un facteur multiplicatif est appliqué à la densité atomique de l'azote pour la ramener à celle du titane et à la densité atomique de l'hafnium pour la ramener à la moitié de celle de l'oxygène dans les zones stœchiométriques.

(vi) Corrections d'intensité relatives en utilisant les densités atomiques volumiques : Les densités atomiques sont ensuite ajustées de façon à tenir compte du ratio théorique entre les densités atomiques de Ti(=N) dans TiN stœchiométrique (2.628×10^{22} atomes/cm³) et de O(=2Hf) dans HfO₂ stœchiométrique (1.860×10^{22} atomes/cm³), égal à 1.41. En pratique, un facteur multiplicatif est appliqué à la densité atomique de l'oxygène pour respecter le ratio Ti/O=1.41. Dans le cas de l'expérience associant les CL N-K, Ti-L_{2,3}, O-K d'une part et Hf-M_{4,5} d'autre part, seule la densité surfacique a été déterminée. Cependant, nous appliquons la même correction des intensités dans les spectres ce qui implique que nous faisons l'approximation que le produit $I_{LL} \times t$ est constant dans la relation (II—3). Cela revient à négliger les effets de variation d'épaisseur dans la lame TEM. Toutes les intensités dans les graphes seront donc considérées comme homogènes à des densités volumiques, atome/nm³. Ces corrections nous ont amené à appliquer en moyenne des facteurs de corrections Ti/N=1,2 et Ti/O=0,95.

Cette méthode de correction des intensités avec des références intégrées dans la région d'analyse permet de rendre cohérentes les cartographies élémentaires d'une même région étudiée mais aussi les cartographies élémentaires de plusieurs régions. Compte-tenu de la méthode mise en œuvre et des approximations faites, nous n'utiliserons les cartographies de concentrations élémentaires que pour faire des comparaisons de variations de concentration.

II-F-4. Instrumentations et conditions d'analyses

Au cours de cette thèse, trois microscopes (FEI) ont été principalement utilisés. Le Tableau II-1 récapitule les caractéristiques de chaque microscope.

	TECNAI G2 F20	TITAN THEMIS	TITAN ULTIMATE
Microscope			
Source	FEG	XFEG	XFEG
Tension d'accélération	200 kV	80 kV - 200 kV	80 kV - 200 kV - 300 kV
Correcteur d'aberration	X	Cs sonde (STEM)	Cs sonde et image (STEM ET TEM)
Caméra	CCD 2k x 2k	4k x 4k CMOS	2 Caméras 2k x 2k (pré et post filtre) + FluCam
Monochromateur	X	X	V (dispersion 0.18 eV)
Imageries	TEM et STEM (HAADF)	TEM, STEM (BF/DF et HAADF), holographie, tomographie, precession	TEM, STEM (BF/DF et HAADF), holographie, tomographie, precession
EELS	Filtre Gatan Quantum (STEM-EELS)	Filtre Gatan Quantum (STEM-FastDualEELS)	Filtre Gatan Quantum (STEM-FastDualEELS)

Tableau II-1: Caractéristiques des microscopes électroniques à transmission utilisés durant cette thèse.

Le TECNAI G2 F20 a été utilisé pour ma formation à la microscopie électronique en transmission ainsi que, ponctuellement, pour faire un premier repérage des couches de l'empilement avec une résolution

spatiale nanométrique. Les observations plus poussées et les analyses chimiques ont été réalisées sur les deux autres microscopes pour lesquels la résolution spatiale est améliorée, de l'ordre de l'Angström, grâce à l'utilisation de sources FEG et de la correction d'aberration sphérique de la lentille principale du microscope, la lentille objectif [Haider 1998]. Ces expériences ont d'abord été réalisées sur le Themis à 200 kV puis sur l'Ultimate à 300 kV. Le Tableau II-2 résume les conditions d'analyses les plus souvent utilisées durant cette thèse.

Tension d'extraction	Angle de convergence α	Angle de collection β	Rapport	Entrée du GIF
300 kV	21 mrad	48 mrad	2,25	2,5 nm
Courant de sonde	Taille de sonde	Taille moyenne des cartographies	Pas spatial des cartographies	Durée moyenne des cartographies
200 pA	0,1 nm	150x100 pixels	0.5-1 nm	30-40 min

Tableau II-2 : Conditions d'analyses EELS

II-G. Application à l'empilement dans son état initial

Nous utilisons ici le cas d'étude d'empilements de référence, cellules mémoires de 80 ou 150 nm de l'architecture 1R « classique », pour illustrer les informations que peut apporter l'EELS.

II-G-1. Cartographies élémentaires

La Figure II-21 a)-d) présente les cartographies élémentaires N, Ti, O et Hf de l'empilement mémoire 1R « classique » 150 nm dans son état de référence. Les éléments N, Ti ainsi que O et Hf sont bien identifiés au sein de leur couche respective, TiN et HfO₂. De l'oxygène est aussi présent sur les flancs de l'électrode supérieure Ti/TiN et dans une moindre mesure au sein de la couche de Ti. Cette oxydation est attendue pour plusieurs raisons possibles. Comme nous l'avons vu lors de la description des architectures, l'oxydation des flancs est certainement due au plasma O₂ appliqué pour le retrait de la résine lors de la gravure du point mémoire. Compte-tenu de l'affinité du titane pour l'oxygène, on peut penser aussi que la couche de titane a été en partie impactée par le traitement plasma. Cependant, l'oxydation de la couche de titane peut aussi provenir de l'oxygène de la couche HfO₂. La capacité du titane à jouer le rôle de réservoir à oxygène lorsqu'il est placé au-dessus d'une couche de HfO₂ est bien identifiée dans la littérature [Bertaud 2012, Lee 2008, Weng 2013, Zheng 2014]. Il n'y a

pas d'autre source d'oxygène dans l'empilement qui est encapsulé dans Si_3N_4 . Nous gardons cependant à l'esprit que nous étudions une lame mince qui a été stockée à l'air. L'oxydation de la couche pourrait également provenir de l'environnement de stockage. Cependant, nous avons vérifié l'état de la couche d'accroche en titane entre l'électrode supérieure structurée et la reprise de contact. Cette couche ne présente que de légères traces d'oxygène. Toutes les couches de l'empilement sont clairement mises évidence avec des interfaces chimiques relativement abruptes. Les cartographies élémentaires peuvent être rassemblées en une seule image avec les trois couleurs primaires rouge, vert, bleu appelée image RVB. Les cartographies sources sont alors affectées à une seule couleur avec une intensité allant du noir (valeur la plus basse) à la couleur pure (valeur la plus élevée). Les couleurs affichées dans l'image RVB représentent ainsi la somme de toutes les valeurs de couleur (Figure II-21 e)-f)).

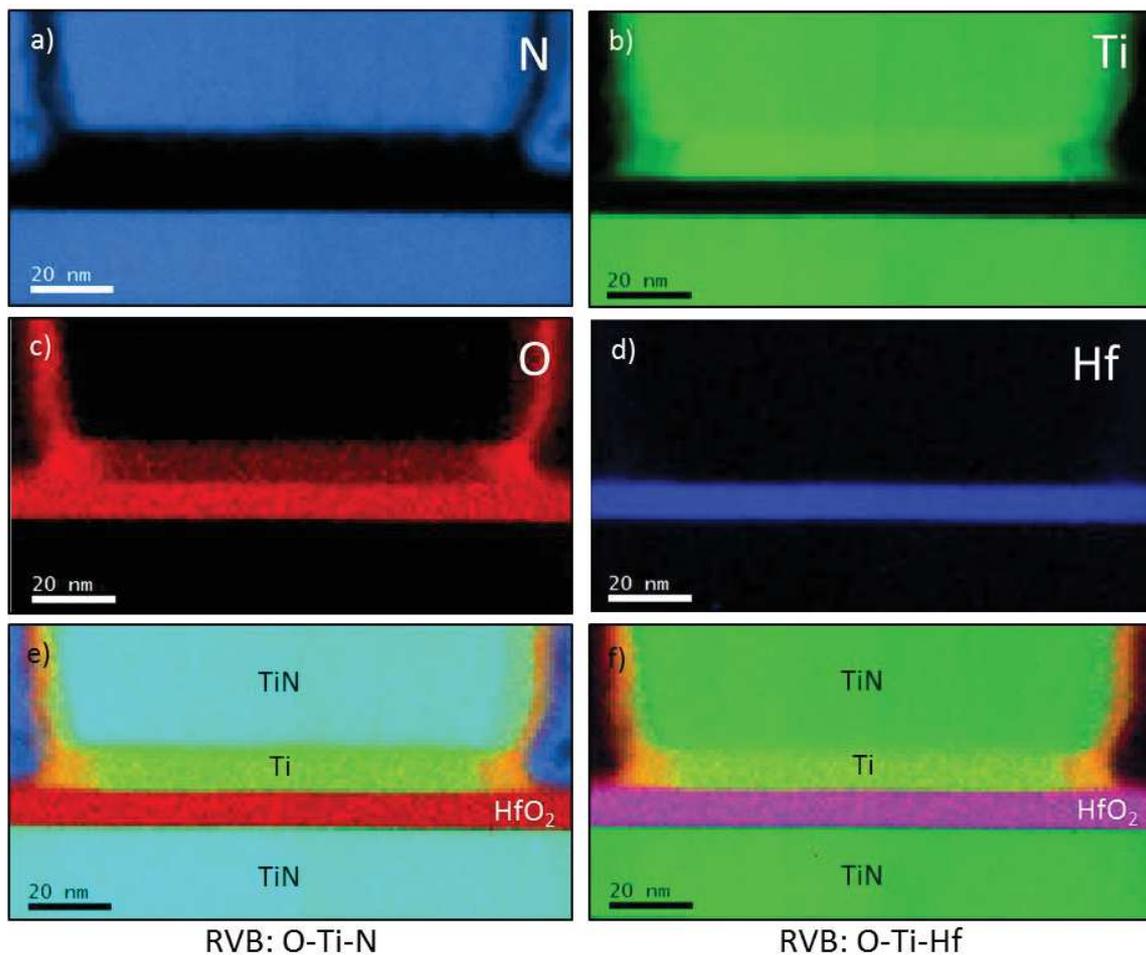


Figure II-21: Cartographies élémentaires quantitatives de l'empilement mémoire 1R « classique » 150 nm dans son état de référence : a) azote, b) titane, c) oxygène et d) hafnium. e)-f) Images RVB de l'empilement mémoire construites à partir des cartographies élémentaires a)-d).

II-G-2. Profils extraits des cartographies

Les profils élémentaires issus de ces cartographies permettent de mieux appréhender les variations de concentration des éléments. Ils sont obtenus en intégrant l'intensité sur quelques nm dans la direction horizontale le long des lignes perpendiculaires aux couches repérées sur la Figure II-22 d). Nous observons ainsi que la couche de titane est plus oxydée sur les bords de la cellule mémoire avec un rapport $O/Ti = 1,2$ alors qu'au centre le ratio est trois fois plus faible ($O/Ti = 0,4$).

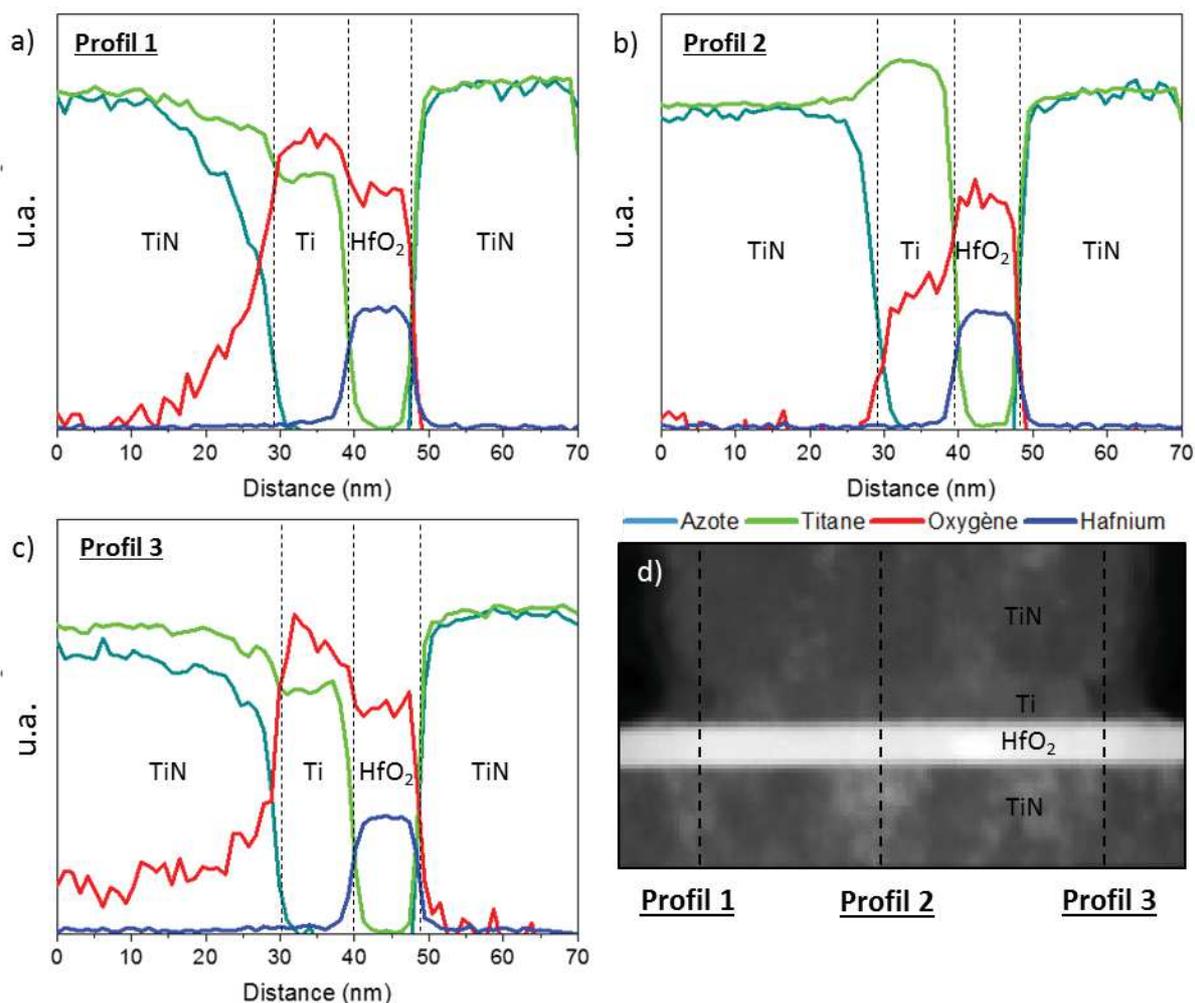


Figure II-22 : a)-c) Profils élémentaires de la mémoire dans son état de référence. d) Image ADF de l'empilement mémoire. Les profils sont extraits sur une bande 3 nm au niveau des régions repérées en pointillé sur l'image ADF.

II-G-3. Structures fines (ELNES et LL)

L'étude de la structure fine (forme, intensité, position en énergie) qui s'étend sur environ 30-50 eV après les seuils en EELS, appelée ELNES (Energy-Loss Near-Edge Structure), apporte des informations sur l'environnement chimique et la valence des atomes. L'ELNES représente la dépendance en énergie

des densités locales des états inoccupés au-dessus du niveau de Fermi pour un élément donné et une symétrie donnée. Par exemple, l'ELNES O-K permet de sonder les états inoccupés de caractère 2p de l'oxygène à partir des états 1s et l'ELNES Ti-L_{2,3} permet de sonder les états inoccupés de caractère 3d du titane à partir des états 2p. Beaucoup plus complexes à interpréter que les ELNES, les signatures du domaine des faibles pertes d'énergie sont représentatives de la densité d'états joints entre la bande de valence et la bande de conduction d'une phase donnée (Ti, TiN, HfO₂).

Les structures fines présentées dans ce travail sont issues des spectres bruts (sans traitement PCA). Les ELNES aux seuils des éléments Ti et O seront particulièrement considérées. Elles sont analysées après soustraction du fond continu en regard des structures fines des LL correspondants. Elles ne seront interprétées que de manière qualitative.

Les spectres LL et CL présentés dans cette partie proviennent d'une référence 1R « classique » 80 nm. Cette référence a été analysée avec une dispersion en énergie de 0.1 eV/ch, ce qui permet d'avoir une résolution en énergie optimale. La référence précédente (150 nm) a été étudiée pour obtenir les cartographies N, Ti, O et Hf avec une dispersion de 0.5 eV/ch qui est moins adaptée pour une étude des structures fines.

La Figure II-23 regroupe les structures fines LL et les ELNES CL au niveau des seuils Ti-L_{2,3} et O-K dans les différentes couches Ti, TiN et HfO₂.

Les signatures LL des couches de Ti, TiN et HfO₂ sont très différenciées dans leur forme. Jusque vers 30 eV, on retrouve les signatures des transitions inter- (ou intra-) bande et des plasmons, en général le pic le plus intense. Au-delà de 30 eV apparaissent les signatures de seuils profonds, Ti-M_{2,3} (à partir de 35 eV) pour les LL du Ti et de TiN et Hf-O_{2,3} (à partir de 31 eV) pour HfO₂.

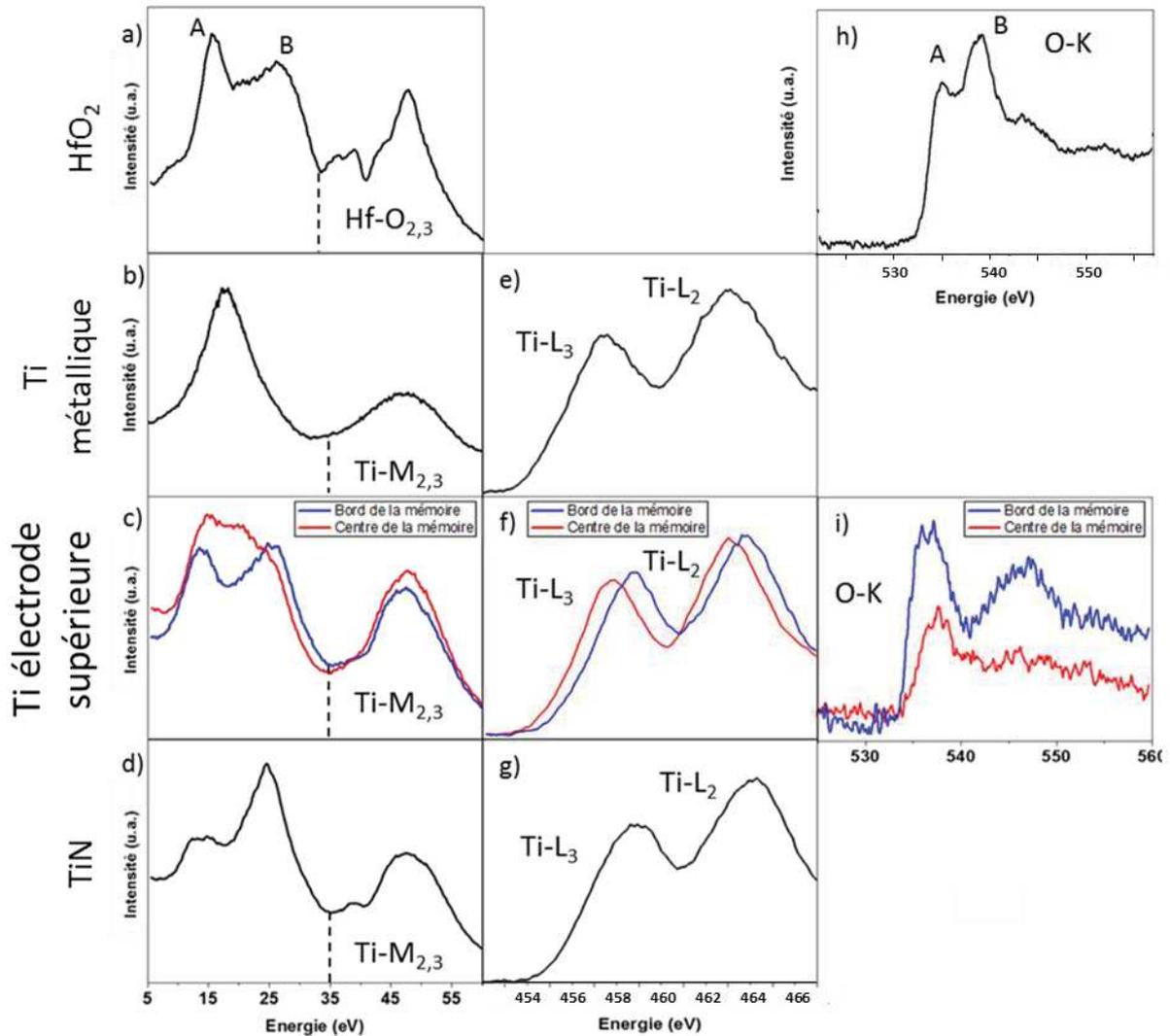


Figure II-23: Signatures LL (a-d), ELNES Ti-L_{2,3} (e-g), ELNES O-K (h, i) extraites de la couche HfO₂ (1ère ligne), d'une référence Ti métallique (2ème ligne), de la couche de Ti de l'électrode supérieure (bord et centre) (3ème ligne), de la couche TiN (4ème ligne).

Couche HfO₂ monoclinique

Dans le domaine d'énergie allant jusqu'à 30 eV, le spectre LL de la couche HfO₂ de la référence 1R 80 nm (Figure II-23 a)) présente deux pics : un premier pic (A) intense (autour de 16 eV) et un second pic plus large, moins bien défini (B) (autour de 26 eV). Ces signatures sont similaires à celles proposées par différents auteurs et regroupées dans l'article de Guedj et al. [Guedj 2014]. Deux propositions sont faites dans la littérature pour assigner ces deux pics : une transition interbande depuis les plus hauts états de valence occupés O 2p vers les plus bas états inoccupés de la bande de conduction Hf 5d et un plasmon [Stemmer 2003, Jang 2011, Guedj 2014, Li 2015, Rauwell 2014, Agustin 2005, Sharath 2017]. Cependant, il n'y a pas consensus quant à l'attribution de la signature plasmon (respectivement de la

transition interbande) au pic A ou au pic B. Un examen plus exhaustif des spectres LL de HfO_2 publiés dans la littérature (Figure II-24) permet de voir que la signature des pics A et B est très sensible à différents paramètres. La phase stable et stœchiométrique de HfO_2 est la phase monoclinique [Guedj 2014]. Selon l'orientation du cristal monoclinique, la signature LL de HfO_2 peut présenter des intensités relatives des pics A et B modifiées associées à une anisotropie de la signature du pic A [Guedj 2014, Figure II-24 a)]. Si l'apparition de structures bien définies implique une phase HfO_2 bien cristallisée, lorsque HfO_2 est mal cristallisé voire amorphe, le pic A peut quasiment disparaître au profit du pic B et les signatures deviennent très lissées [Agustin 2005, Figure II-24 b)]. Un comportement assez similaire a été observé quand HfO_2 devient sous-stœchiométrique. Le pic B devient prépondérant par rapport au pic A. Par ailleurs, le film stœchiométrique, comme nous l'avons vu, cristallise dans la phase stable monoclinique alors que le film sous-stœchiométrique (HfO_{2-x} , $x=0,5$) cristallise dans une phase essentiellement tétragonale [Sharath 2017, Figure II-24 c)].

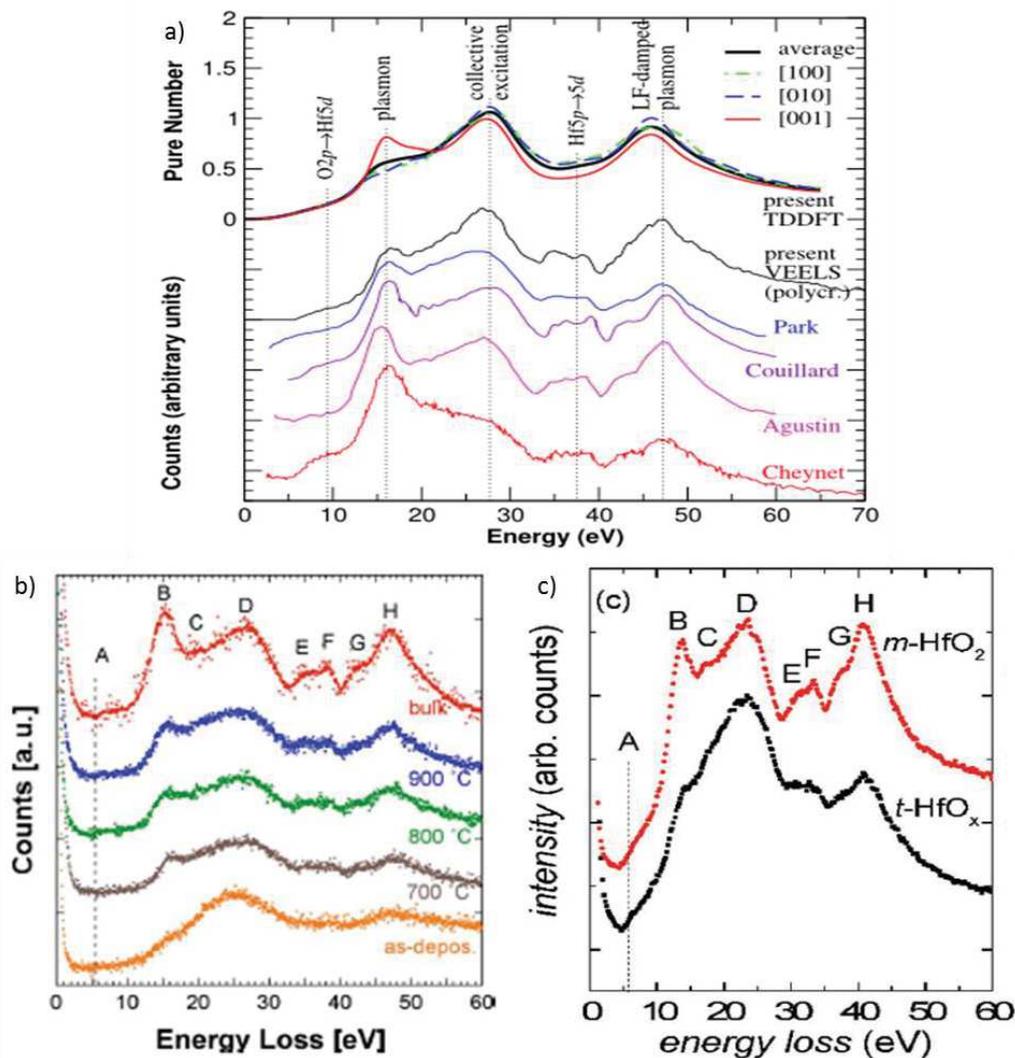


Figure II-24: Spectres LL de HfO_2 a) calculés et mesurés pour HfO_2 monoclinique, extraits de différentes études, tiré de [Guedj 2014], b) de films HfO_2 après différents recuits et d'une poudre de référence, tiré de [Agustin 2005] et c) de deux films HfO_2 , l'un déficient en oxygène de structure tétragonale et l'autre stœchiométrique monoclinique, tiré de [Sharath 2017].

Un double pic forme l'ELNES au seuil O-K de la couche HfO₂ dans l'empilement référence 1R 80nm (Figure II-23 h)). Cette signature est tout à fait similaire à celle observée dans la littérature pour HfO₂ dans ses phases monoclinique, tétragonale et cubique [Craven 2005, Mizoguchi 2009, Rauwel 2012, Wang 2008, Wilk 2003, Yang 2011]. Comme nous l'avons vu, la signature ELNES du seuil K de l'oxygène reflète la transition d'un électron de cœur du niveau 1s de l'O vers les premiers états vides de la bande de conduction de HfO₂. D'après le diagramme de densités d'états calculé par Mizoguchi, les premiers états vides sont les états O 2p hybridés avec les états d de Hf, en premier l'état d_{eg} qui définit le pic A puis l'état d_{t2g} qui définit le pic B [Mizoguchi 2009, Figure II-25].

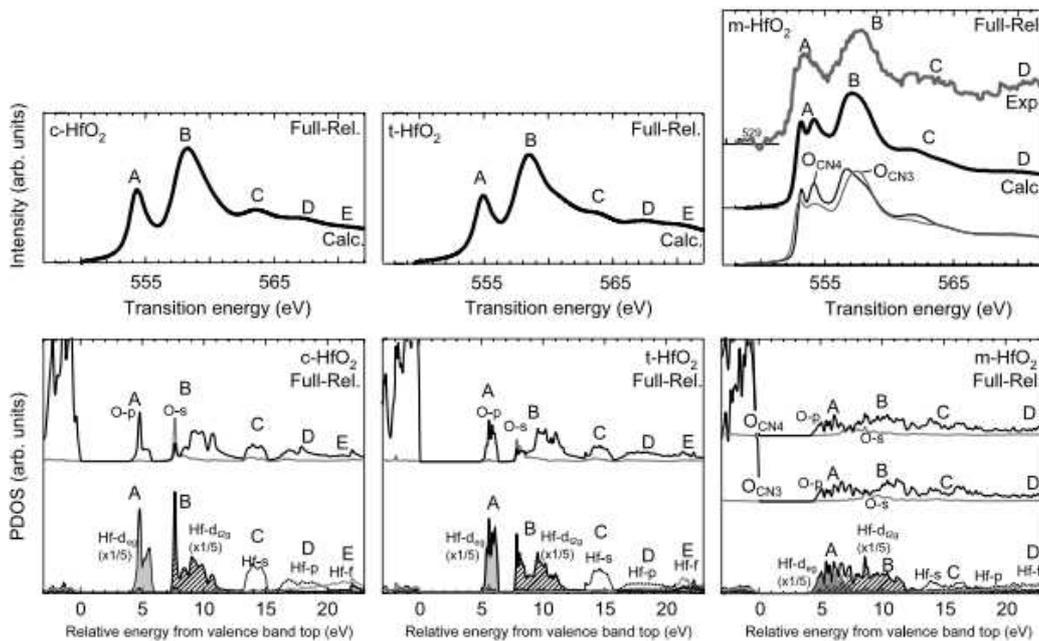


Figure II-25: ELNES au seuil K de l'oxygène et diagrammes de densités d'états partiels calculés pour HfO₂ cubique, tétragonal et monoclinique, tiré de [Mizoguchi 2009].

Comme pour les LL, cette signature avec un double pic, est sensible à l'état de cristallisation, à une sous-stœchiométrie en oxygène (lacunes d'oxygène) et à l'ajout de dopants. La signature du doublet dans le cas d'un film HfO₂ quasi-amorphe est à peine visible car le premier pic est lissé ((Figure II-26 a) et c)-spectre a)). Le film recuit à des températures de plus en plus élevées cristallise dans la phase monoclinique et retrouve son doublet [Wilk 2003, Figure II-26 b) et c)-spectre b)]. L'auteur associe aussi ces modifications à la présence de lacunes d'oxygène qui à l'instar de ce qui a été observé pour ZrO₂ monoclinique déficient en O réduisent l'intensité du premier pic [Ostanin 2002]. Ceci est en accord avec le résultat obtenu par Sharath *et al.* lorsqu'ils comparent un film stœchiométrique HfO₂ monoclinique avec un film déficient en oxygène (HfO_{2-x}, x=0,5) de structure tétragonale (Figure II-26 d) et e)). En simulant les pics 1 et 2 par des gaussiennes dans les deux cas, il obtient des ratios p1/p2 égaux à 0,81 et 0,68 pour les phases m-HfO₂ et t-HfO_{2-x}, respectivement [Sharath 2017]. Le lissage partiel ou complet du doublet 1-2 a été observé lors du dopage de HfO₂ par des éléments métalliques

comme le Ta et Al [Yang 2011, Wang 2008, Figure II-27]. Dans les deux cas, le dopage s'accompagne d'une perte de qualité cristalline de HfO_2 jusqu'à l'amorphisation. Sur la base d'un calcul *ab-initio*, Wang *et al.* concluent que l'incorporation d'atomes d'Al ne suffit pas pour expliquer le changement de structure observé sur l'ELNES O-K mais que l'introduction de lacunes d'oxygène est nécessaire pour rendre compte de l'élargissement et du lissage des structures fines observées. Enfin, les calculs DFT de Lee *et al.* indiquent que doper HfO_2 avec des éléments dont le rayon ionique est plus petit que celui de Hf stabilise la formation de la phase tétragonale de HfO_2 et que, dans le cas particulier du titane, des états apparaissent dans le gap de HfO_2 pouvant ainsi le rendre plus fuitieux [Lee 2008].

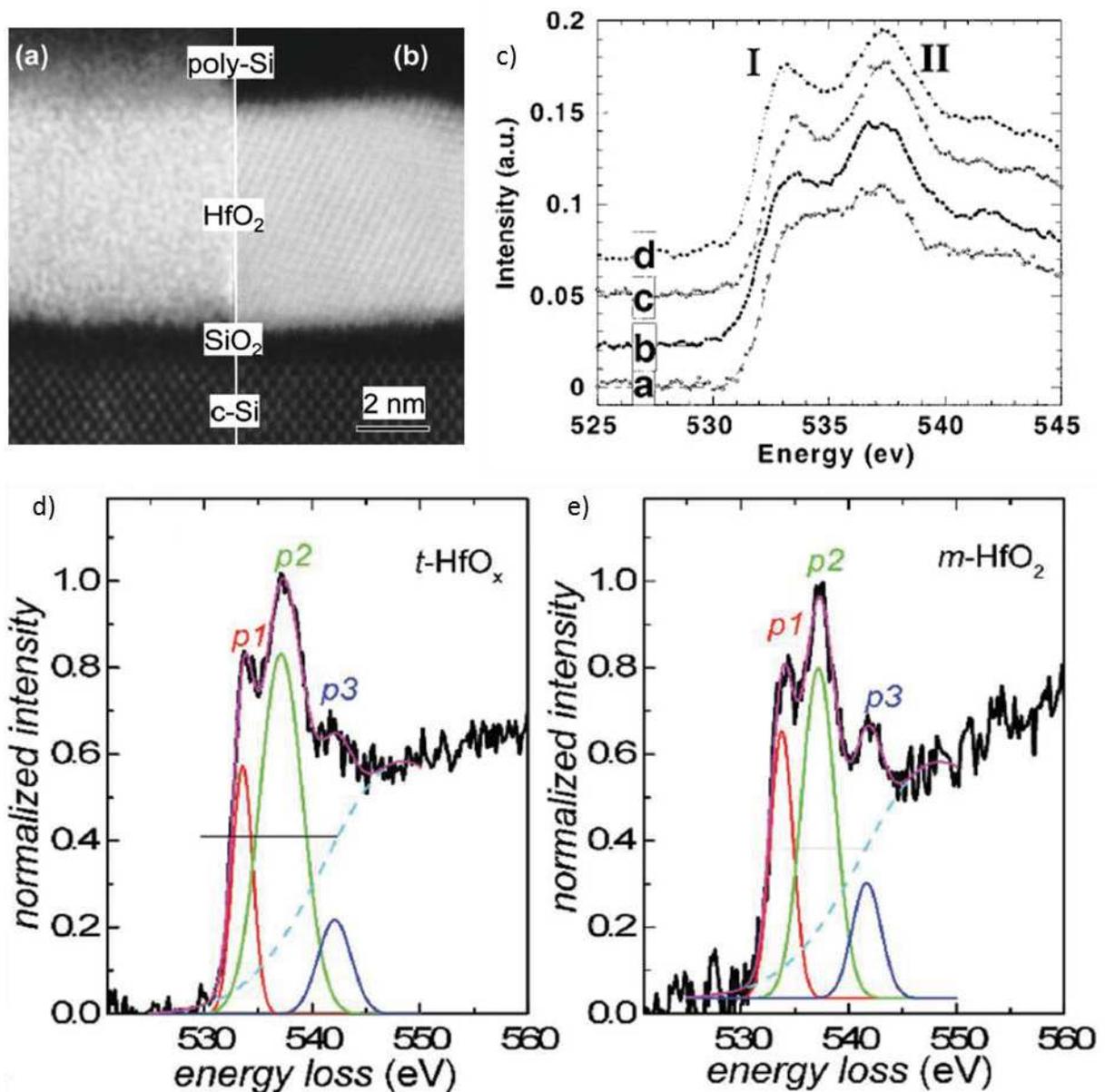


Figure II-26: Images ADF de HfO_2 déposé sur SiO_2/Si a) avant (couche quasi-amorphe de HfO_2) et b) après recuit O_2 pendant 30 s à 600°C (couche cristalline). c) ELNES O-K de films HfO_2 après différents recuits, de bas en haut : sans recuit, 600°C pendant 30 s, 850°C et 1000°C , tiré de [Wilk 2003]. Seuil O-K de films HfO_2 c) phase tétragonale déficiente en oxygène et d) monoclinique stœchiométrique, tiré de [Sharath 2017].

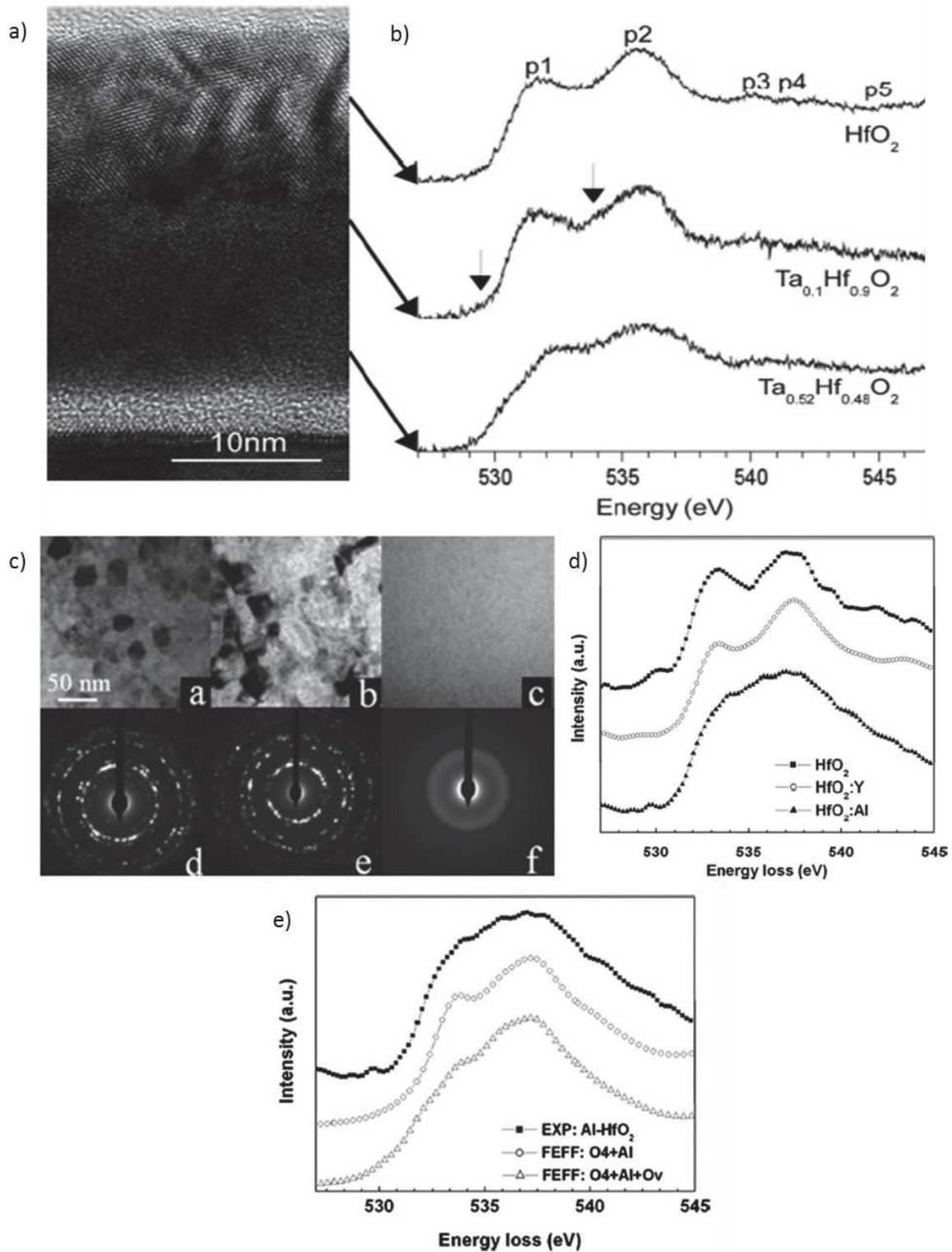


Figure II-27: a) Image HRTEM d'une couche m -HfO₂ déposée sur un film de Ta_{0.52}Hf_{0.48}O₂ et b) ELNES O-K de m -HfO₂, Ta_{0.1}Hf_{0.9}O₂ et Ta_{0.52}Hf_{0.48}O₂, tirée de [Yang 2011] c) Images TEM de films minces composés (de gauche à droite) d'un HfO₂ pur, d'un HfO₂ avec incorporation de Y, d'un HfO₂ avec incorporation de Al et diagrammes de diffraction correspondants. d) ELNES O-K des trois films : pur, Y-HfO₂ et Al-HfO₂. e) ELNES O-K de m -HfO₂ dopé Al expérimental et simulé, tiré de [Wang 2008].

Cette analyse des structures fines montre la difficulté d'interpréter de façon univoque une signature ELNES ou LL dans HfO₂. Cependant, une tendance semble se dégager : la présence de défauts cristallins

dans un film, d'autant plus marquée que le film sera polycristallin et nano-organisé, semble accompagnée de l'augmentation de la présence de lacunes d'oxygène. Ceci est cohérent avec la multiplication de joints de grains dans un tel film, lieux identifiés comme des chemins de fuite du courant [Iglesias 2010, Bersucker 2011].

Couche Ti

Comme pour la référence 1R 150 nm, les cartographies de la référence 1R 80 nm (chapitre IV) montrent que la couche de Ti au-dessus de HfO₂ est oxydée mais beaucoup moins au centre que sur ses flancs. Il en résulte des différences au niveau des signatures LL correspondantes en dessous de 30 eV (Figure II-23 c)). On passe d'une signature large au centre de la couche à un doublet aux bords plus oxydés de la couche. Cette signature avec un doublet a déjà été observée dans différents oxydes de titane dont le ratio O/Ti varie entre 1 et 2 (TiO à TiO₂) [Bosman 2006, Potin 2017]. Elle est très sensible au degré d'oxydation du Ti. La signature obtenue aux bords oxydés de la couche de titane de notre cellule référence (O/Ti = 1.2) est très similaire à celle de l'oxyde TiO, voire Ti₂O₃ en termes de forme et de position en énergie des pics. Nous n'avons pas trouvé de référence pour des oxydes de stœchiométrie inférieure à 1 comme celle au centre de notre cellule référence (O/Ti = 0.4). Nous proposons donc pour la première fois la signature d'un oxyde TiO_x de stœchiométrie voisine de x=0.4.

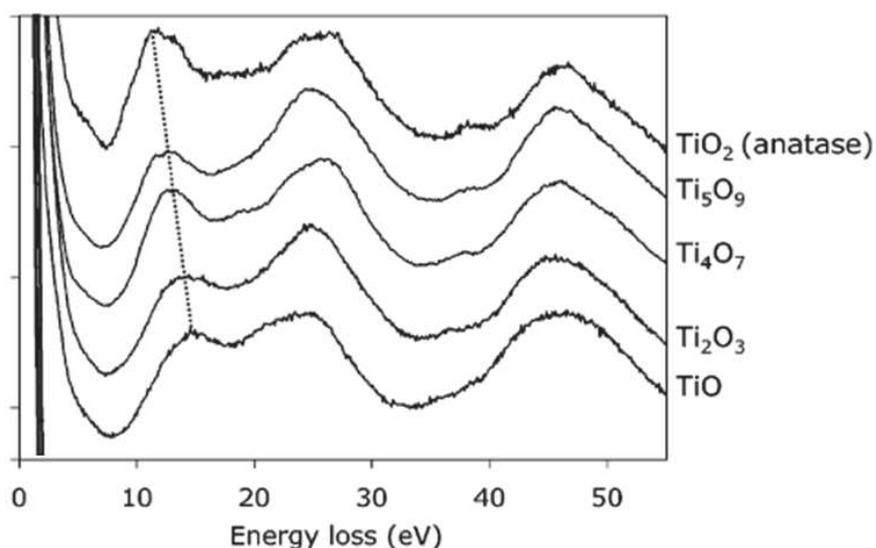


Figure II-28: Spectres LL de différents oxydes de titane avec un rapport O/Ti augmentant progressivement de 1 (TiO) à 2 (TiO₂). La ligne en pointillé indique les changements de la première composante entre 12 eV et 15 eV, tiré de [Bosman 2006].

Les ELNES au seuil du Ti-L_{2,3} révèlent aussi une sensibilité au degré d'oxydation du titane. Si la forme en double pic est similaire pour les deux positions dans la couche HfO₂ (centre et bord) (Figure II-23 f)), la position en énergie du seuil du titane le plus oxydé (bord) se trouve décalée à plus haute énergie, d'environ 0.8 eV. Inversement, la position en énergie au seuil O-K correspondant apparaît à plus basse

énergie pour la valence de titane la plus élevée (bord) (Figure II-23 i)). Comme pour les LL, les signatures ELNES Ti-L_{2,3} et O-K ont été proposées dans la littérature pour différents oxydes de titane dont le ratio O/Ti varie entre 1 et 2 (TiO à TiO₂) [Stoyanov 2007, Potin 2017]. Le seuil Ti-L_{2,3} présente deux pics intenses autour de 457 (pic L3) et 463 eV (pic L2). Ce double pic correspond aux fortes transitions depuis les niveaux 2p_{3/2} et 2p_{1/2} vers les états 3d inoccupés, proches du niveau de Fermi. Le seuil de l'O-K correspond aux transitions depuis l'état O 1s vers les états hybridés O 2p-Ti 3d. Le changement de valence du titane dans cette série s'accompagne d'un changement de forme et d'un décalage des énergies de seuil (Figure II-29). L'énergie du seuil Ti-L_{2,3} du titane augmente avec la valence du titane. A l'inverse, l'énergie du seuil O-K de l'oxygène décroît avec l'augmentation de la valence du titane. C'est aussi ce que nous observons avec les signatures dans notre couche de titane avec des compositions dans la gamme TiO_x, x ≤ 1.2. A titre de comparaison, nous avons rajouté à la Figure II-23 b) et e) les signatures LL et CL Ti-L_{2,3} d'une référence titane (TiO_x, x ≈ 0) qui correspond à une couche de titane du métal 2 de l'architecture 1R « classique » (b) et e)). Elle sert de couche d'accroche entre l'électrode supérieure et la reprise de contact macroscopique et n'est quasiment pas oxydée. La signature LL (en dessous de 30 eV) se résume à un pic intense centré à 18 eV [Kihn 2005, Potin 2017] et sa signature CL Ti-L_{2,3} présente le double pic caractéristique avec une énergie au seuil inférieure à celle observée dans notre couche de Ti oxydée ce qui est cohérent avec une valence plus faible et égale à 0 pour ce titane métallique.

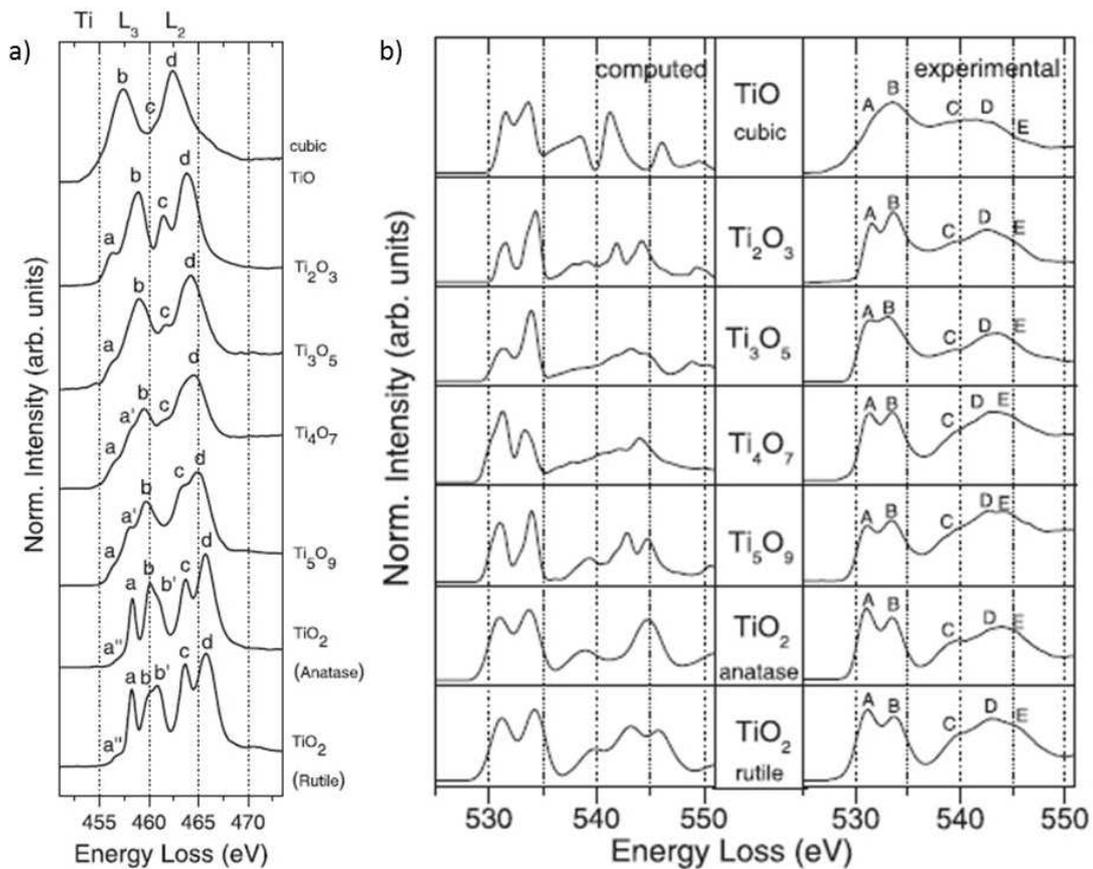


Figure II-29: a) ELNES au seuil $Ti-L_{2,3}$ de différents oxydes de titane. L'état de valence du titane croit de haut en bas ; b) ELNES correspondants au seuil K de l'oxygène simulés (gauche) et mesurés expérimentalement (droite), tiré de [Stoyanov 2007].

Couche TiN

Le spectre des pertes proches acquis dans la couche TiN (Figure II-23 d) et g)) est similaire à ceux rapportés dans la littérature [Craven 1995, Kihn 2005]. Du point de vue des ELNES, ce qui est important de noter par rapport à la couche TiN est la signature $Ti-L_{2,3}$ qui présente un doublet comme toutes les signatures au seuil du titane mais avec une énergie au seuil supérieure par rapport à celle de notre référence Ti conformément au degré d'oxydation du titane dans TiN égal à 3 [Simon 2013] (Figure II-30). Nous utiliserons ces deux signatures comme référence des degrés d'oxydation du Ti (0 pour notre référence Ti et +3 pour TiN) pour commenter qualitativement les décalages en énergie des signatures ELNES au seuils $Ti-L_{2,3}$. Par commodité, nous prendrons en considération la position du maximum du premier pic du doublet (L_3), plus facile à repérer que la position du seuil. A partir de la Figure II-30, la valence du Ti dans la couche TiO_x peut être estimée si on considère une variation linéaire de la position du premier pic L_3 en fonction de la valence [Stoyanov 2007]. Une valence III correspondrait à la position aux bords de la couche et une valence voisine de I pour le centre de la couche (Figure II-30).

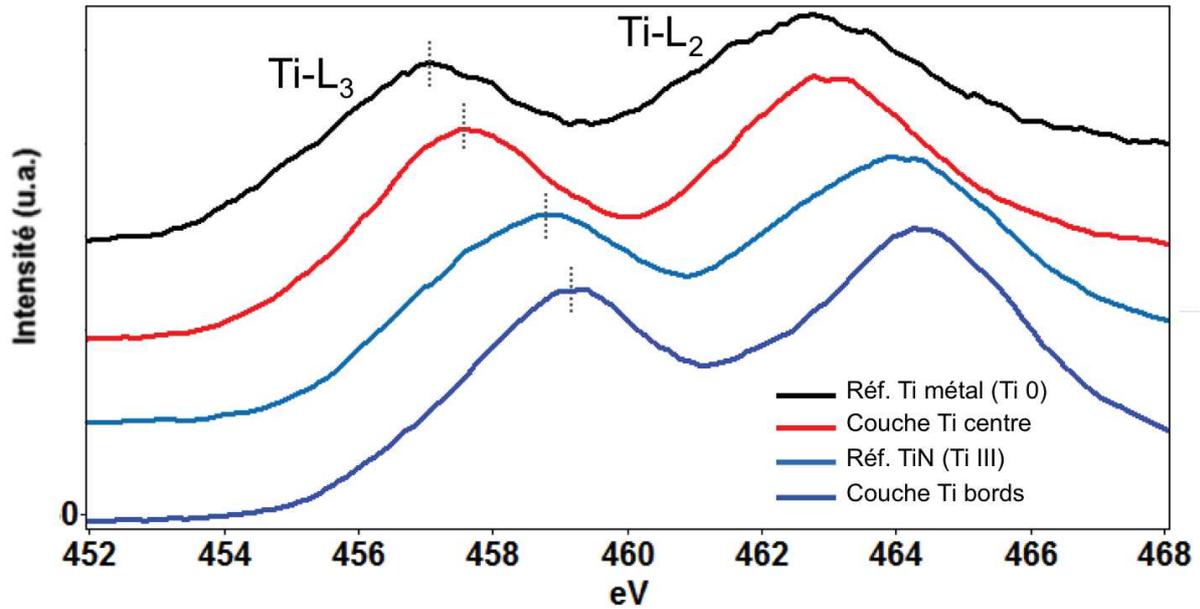


Figure II-30: ELNES au seuil Ti-L_{2,3} extraites d'une couche de Ti métallique (référence Ti 0), de la couche de Ti de l'électrode supérieure (bords et centre), de la couche TiN de l'électrode inférieure (référence Ti III).

II-H. Conclusion

En évoluant dans le choix des architectures (1R C-AFM, 1R « classique » et 1T1R), nous avons mis en place une méthodologie bien réfléchiée pour rendre possible le confinement difficilement prévisible d'un filament conducteur de taille nanométrique dans une lame mince TEM. La préparation localisée par face arrière du FIB-SEM nous permet d'extraire dans une zone repérée des cellules mémoires adressées électriquement dont les dimensions sont compatibles avec la MET. Les caractéristiques physico-chimiques des différentes architectures mémoires dans l'état initial (1R « classique »), après FORMING (tous) et après RESET (1R « classique ») seront analysées sur la base des techniques d'imagerie (HAADF) et de spectroscopie (EELS, ELNES) en mode STEM du MET. Les discussions pourront se faire à partir de l'examen de cartographies de concentration élémentaire et de l'analyse des structures fines du domaine des faibles pertes d'énergie (LL) et des pertes d'énergie lointaines (ELNES).

Chapitre III. Etude de la commutation par polarisation AFM en mode conducteur

Table des matières :

<i>III-A. Introduction.....</i>	<i>84</i>
<i>III-B. Etude de l'opération de FORMING.....</i>	<i>85</i>
<i>III-B-1. Etude du FORMING avec un courant de compliance de 100 μA.....</i>	<i>86</i>
<i>III-B-1-a) Morphologie après FORMING ($I_{cc}=100 \mu$A)</i>	<i>86</i>
<i>III-B-1-b) Cartographies et profils de concentration après FORMING ($I_{cc}=100 \mu$A)</i>	<i>87</i>
<i>III-B-2. Etude du FORMING avec un courant de compliance de 400 μA.....</i>	<i>90</i>
<i>III-B-2-a) Morphologie après FORMING ($I_{cc}=400 \mu$A)</i>	<i>90</i>
<i>III-B-2-b) Cartographies et profils de concentration après FORMING ($I_{cc}=400 \mu$A)</i>	<i>91</i>
<i>III-C. Problèmes rencontrés lors de l'étude.....</i>	<i>94</i>
<i>III-C-1. Architecture.....</i>	<i>95</i>
<i>III-C-2. Mesures électriques</i>	<i>95</i>
<i>III-D. Conclusion.....</i>	<i>96</i>

III-A. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons notre première approche expérimentale pour former le filament conducteur. Ce travail se place dans la continuité de la thèse de P. Calka au sein du CEA/LETI soutenue en octobre 2012 [Calka 2012]. L'objectif de sa thèse était d'améliorer la compréhension du mécanisme de commutation des OxRRAM, dans le but d'optimiser les dispositifs développés par le CEA/LETI. A cette époque, l'oxyde de nickel est intensivement étudié par les industriels, ainsi que par le CEA/LETI, pour son intégration dans des dispositifs mémoires. Son travail de thèse a démarré avec l'étude de la commutation de résistance de NiO par XPS, plus précisément, de son claquage irréversible [Calka 2011, Martinez 2010]. Cependant, très vite, des matériaux plus matures pour l'intégration dans les OxRRAM, comme l'oxyde d'hafnium, ont été identifiés. P. Calka s'est donc intéressée à cet oxyde en utilisant la même démarche que pour NiO par XPS et a commencé à aborder une approche par TEM-EDX-EELS. Elle a finalement étudié le caractère réversible de la commutation de l'oxyde d'hafnium et a notamment montré, après polarisation de la couche de HfO₂ par C-AFM (Figure III-1 a)), une région sous-stœchiométrique en oxygène par STEM-EELS (Figure III-1 b)) [Calka 2013].

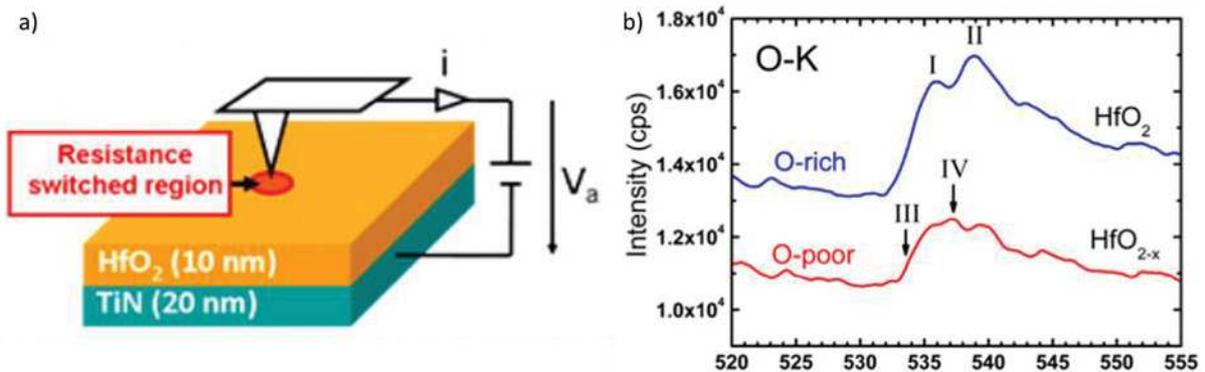


Figure III-1: a) Protocole expérimental utilisé pour polariser l'empilement HfO₂/TiN avec une pointe AFM et b) Spectres EELS du seuil K de l'oxygène acquis sur des régions riches en oxygène (HfO₂) et pauvre en oxygène (HfO_{2-x}), tiré de [Calka 2013].

Tous ses travaux ont été réalisés sur des échantillons sans électrode supérieure pour faciliter le repérage des zones à analyser par imagerie SSRM (Scanning Spreading Resistance Microscopy) qui permet la mesure simultanée de la topographie et de la résistance à l'échelle nanométrique. Nous proposons ici une étude similaire appliquée à un empilement complet (métal-isolant-métal) avec une électrode supérieure. Les cellules mémoires dédiées à la caractérisation électrique par C-AFM et décrites au chapitre II-C-1. sont étudiées dans ce chapitre. Dans cette architecture, l'électrode supérieure est structurée et les autres couches sont déposées pleine plaque (Figure III-2). La taille des points mémoire est 80 nm. Cette dimension a été choisie pour être compatible avec une observation en microscopie électronique en transmission de façon à ce que le point mémoire soit entièrement

contenu dans l'épaisseur de la lame TEM qui doit être inférieure à 100 nm pour une exploitation en spectroscopie de perte d'énergie des électrons. Cette configuration devrait permettre de mettre en évidence des filaments conducteurs à priori de taille nanométrique enfouis dans une matrice et dont la position ne peut être connue à priori compte-tenu du caractère stochastique du processus de nucléation/croissance. Les points mémoire sont d'abord localisés par AFM en mode dynamique. L'oscillation du levier est ensuite stoppée et la pointe est placée en contact avec l'électrode structurée (au centre de celle-ci) pour la mesure électrique. Une fois polarisée, la mémoire est extraite par FIB selon le protocole de préparation « face arrière ». Dans ce chapitre, les analyses STEM-EELS sont réalisées à 200 kV sur le microscope TITAN THEMIS sur deux cellules mémoire après polarisation. Seule l'opération de FORMING est étudiée, chacun des points mémoire ayant subi un courant de FORMING différent. Nous analysons ensuite les difficultés rencontrées liées à l'architecture de cet empilement et à la méthode de polarisation.

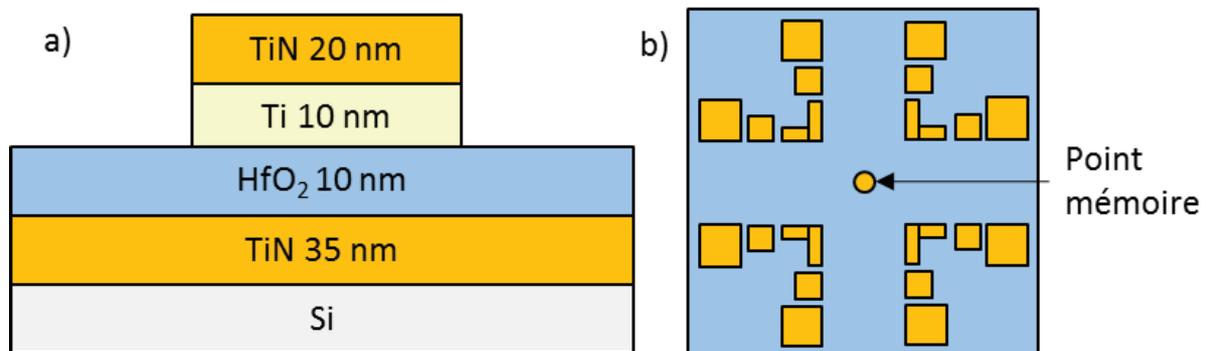


Figure III-2: Schéma de l'architecture 1R C-AFM : a) vue en coupe avec épaisseurs des couches et b) vue de dessus.

III-B. Etude de l'opération de FORMING

Deux cellules mémoire sont polarisées par C-AFM. Un courant de compliance est appliqué lors de l'opération de FORMING. Le premier dispositif est polarisé avec un courant de limitation de 100 μ A. Un courant de 400 μ A est appliqué au second empilement mémoire pour amplifier l'effet du FORMING et faciliter l'observation de la commutation. La mesure électrique puis son effet sur la morphologie du point mémoire, examiné par imagerie STEM-HAADF, sont tout d'abord présentés suivis de l'analyse des cartographies de concentration élémentaire de l'azote, du titane et de l'oxygène. Ces résultats serviront de support à la discussion.

III-B-1. Etude du FORMING avec un courant de compliance de 100 μA

III-B-1-a) Morphologie après FORMING ($I_{cc}=100 \mu\text{A}$)

La Figure III-3 a) présente la courbe I(V) de l'opération de FORMING avec un courant de compliance appliqué de 100 μA . Le Keithley 2635B employé comme générateur de tension pour ces expériences ne permet pas d'étudier une large gamme de courant. Les faibles courants, en dessous du nanoampère, ne peuvent pas être mesurés. La résistance de la mémoire dans l'état d'origine est de l'ordre de $10^{12} \Omega$. L'opération de FORMING se déclenche pour une tension $V_{\text{FORMING}} = 4,75 \text{ V}$. Le courant augmente alors brusquement jusqu'à la valeur du courant de limitation. La tension est ensuite réduite pour revenir à une valeur nulle. La résistance de l'état LRS est alors de l'ordre de $10^4 \Omega$.

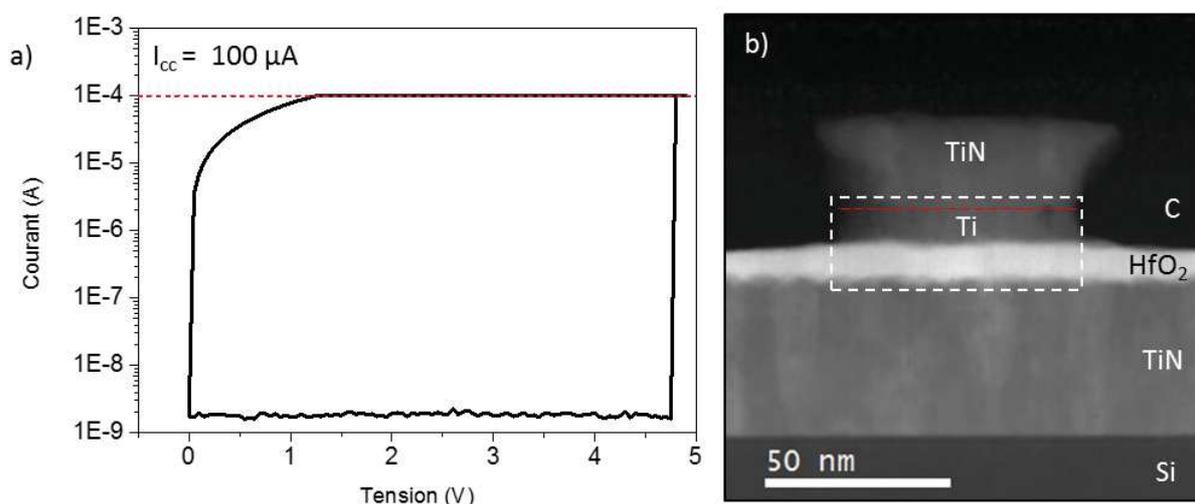


Figure III-3: a) Courbe I(V) du FORMING. Un courant de limitation de 100 μA est appliqué lors de la polarisation. b) Image STEM-HAADF de la cellule mémoire après FORMING. La ligne en pointillés rouges définit l'interface TiN/Ti. La région délimitée par le rectangle en pointillé blanc correspond à la zone analysée en EELS.

La morphologie de la cellule mémoire après l'opération de FORMING est présentée sur la Figure III-3 b). Les couches de l'empilement sont clairement identifiées. Aucune déformation n'est observée sur la structure de la mémoire. L'opération de FORMING ne semble pas avoir modifié la cellule mémoire d'un point de vue morphologique. La rugosité à l'interface HfO₂/TiN et la sur-gravure des flancs de l'électrode métallique supérieure (TiN/Ti) existaient déjà avant la polarisation de la mémoire. Le Ti plus ductile que TiN est plus impacté par cette sur-gravure. Le diamètre réel de la mémoire au niveau de l'interface Ti/HfO₂ est de 65 nm. La dimension nominale de 80 nm de la mémoire est mesurée au niveau de la partie haute de l'électrode supérieure. Les espaceurs prévus à l'origine sur les flancs de l'électrode supérieure ne sont pas présents.

*III-B-1-b) Cartographies et profils de concentration après FORMING
($I_{cc}=100 \mu A$)*

La Figure III-4 montre les cartographies élémentaires de l'empilement mémoire après FORMING dans la zone repérée par le rectangle en pointillés sur la Figure III-3 b) et reproduite dans la Figure III-4 a). Qualitativement, les cartographies de l'azote, du titane et de l'oxygène ne mettent pas en évidence un effet du FORMING sur la distribution des éléments au sein de la cellule mémoire. Les interfaces sont chimiquement bien définies à la rugosité près. L'azote et le titane sont bien détectés dans les électrodes supérieure et inférieure. L'oxygène est présent non seulement dans la couche HfO_2 mais aussi dans la couche de Ti de l'électrode supérieure avec une concentration plus marquée sur les flancs de cette couche comme cela a déjà été mis en évidence pour l'empilement de référence (Figure II-28). L'étape de sur-gravure et la couche de HfO_2 , source d'oxygène, ainsi que l'absence d'espaceurs jouant le rôle de barrière à l'oxydation, justifient cette oxydation compte-tenu de la grande affinité du titane pour l'oxygène.

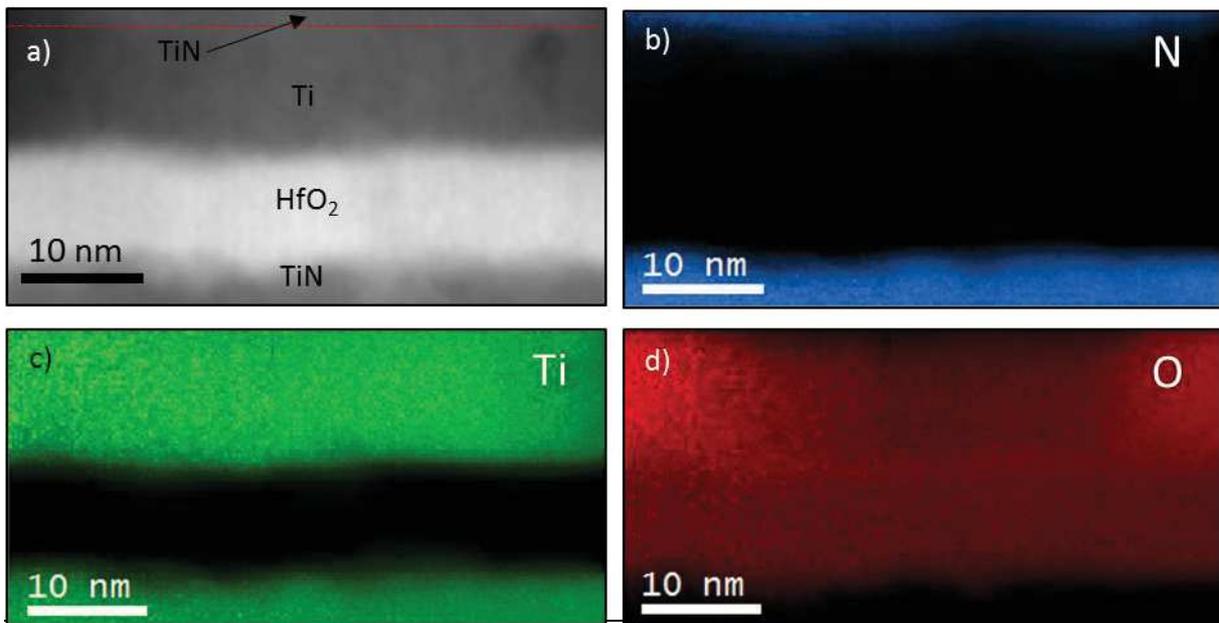


Figure III-4: a) Image STEM-ADF de la région analysée en EELS. La ligne en pointillés rouges définit l'interface TiN/Ti; Cartographies EELS élémentaires du point mémoire polarisé avec un courant de compliance de $100 \mu A$: b) azote, c) titane et d) oxygène.

Des profils de concentration élémentaire (Figure III-5) ont été extraits de ces cartographies en moyennant les intensités sur 1,35 nm dans la direction perpendiculaire aux couches le long des lignes en pointillés repérées sur l'image STEM-HAADF (profils horizontaux). La couche de Ti de l'électrode supérieure, la couche TiN de l'électrode inférieure et trois positions dans la couche HfO_2 ont été examinées. Comme on peut l'apprécier sur la cartographie de l'O, l'oxydation de la couche de Ti

apparaît plus prononcée sur les flancs qu'au centre (profil 1). Au-dessus de la couche TiN stœchiométrique (profil 5), du Ti apparaît localement en faible quantité dans la couche HfO₂ aux positions 27 nm (profils 2 et 3) puis 32nm (profil 4), ce qui ne pouvait pas être apprécié sur les cartographies. La signature du Ti dans les trois profils sur toute la hauteur de la couche HfO₂ suggère une présence continue entre les deux électrodes. Pour mieux le visualiser, nous utilisons une représentation 3D de la cartographie du Ti dans laquelle deux dimensions donnent la position x-y (x : perpendiculaire aux couches, y : parallèle aux couches) et la 3^{ème} dimension indique la densité volumique de Ti (Figure III-6). Le Ti est clairement présent sur une première moitié de couche, côté électrode supérieure, sous la forme d'une protrusion qui s'étend dans HfO₂ perpendiculairement à l'interface Ti/HfO₂. La dimension à la base est de l'ordre d'une vingtaine de nanomètres. Sur la deuxième moitié de la couche, la présence de Ti est discutable bien qu'il semblerait qu'il y ait un chemin dévié vers une autre protrusion de l'électrode inférieure liée à la rugosité de l'interface HfO₂/TiN.

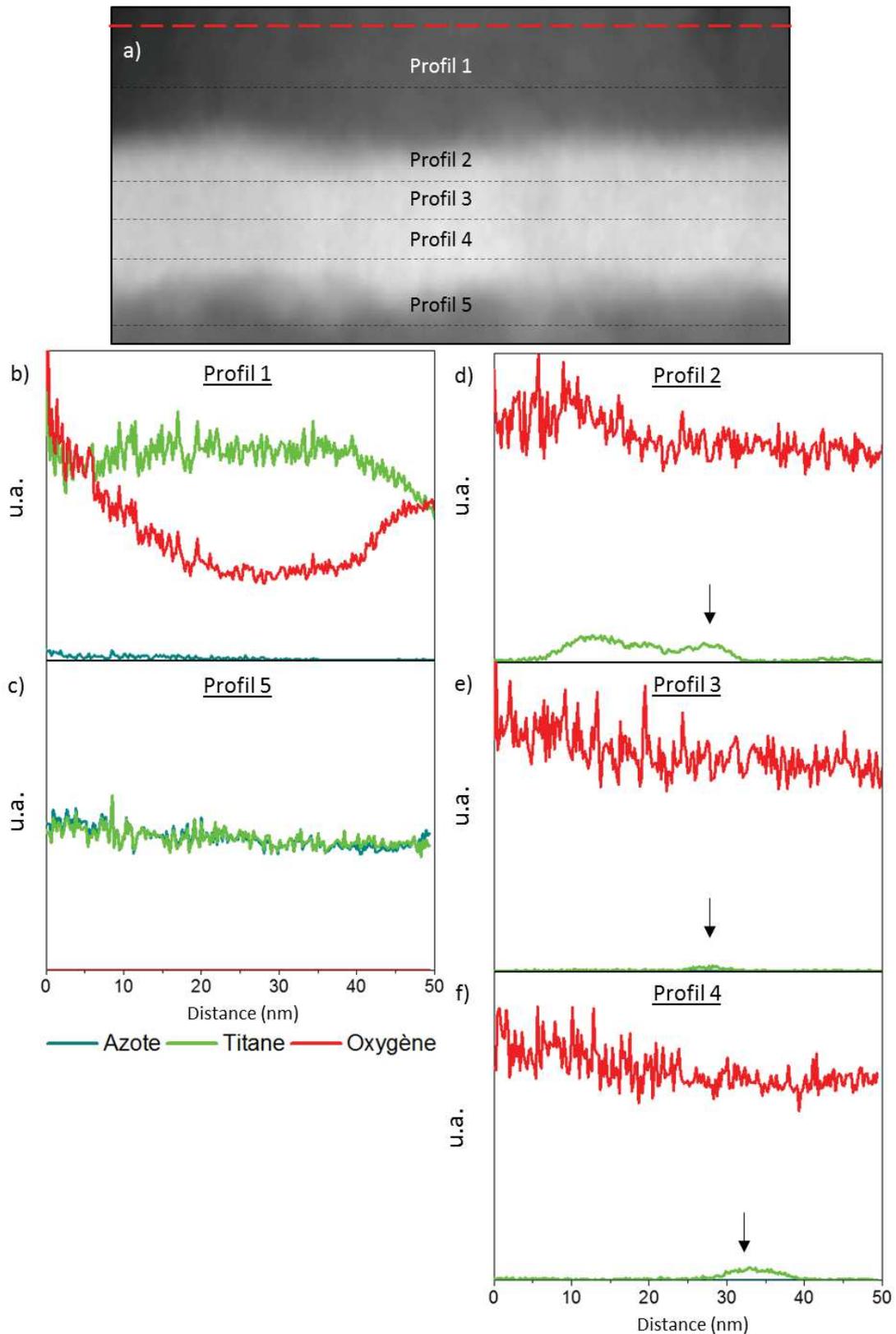


Figure III-5: a) Image STEM-HAADF où sont indiquées les positions des profils extraits. La ligne en pointillés rouges indique la position de l'interface TiN/Ti. Profils élémentaires extraits dans la couche de b) Ti, d)-f) HfO₂ et c) TiN à partir des cartographies élémentaires de la Figure III 4. Les profils sont intégrés sur un rectangle de 1.35 nm de large. L'échelle des ordonnées des profils 2, 3 et 4 est multipliée par 2 par rapport à celle des profils 1 et 5 pour faciliter le repérage des détails dans les profils du Ti (vert).

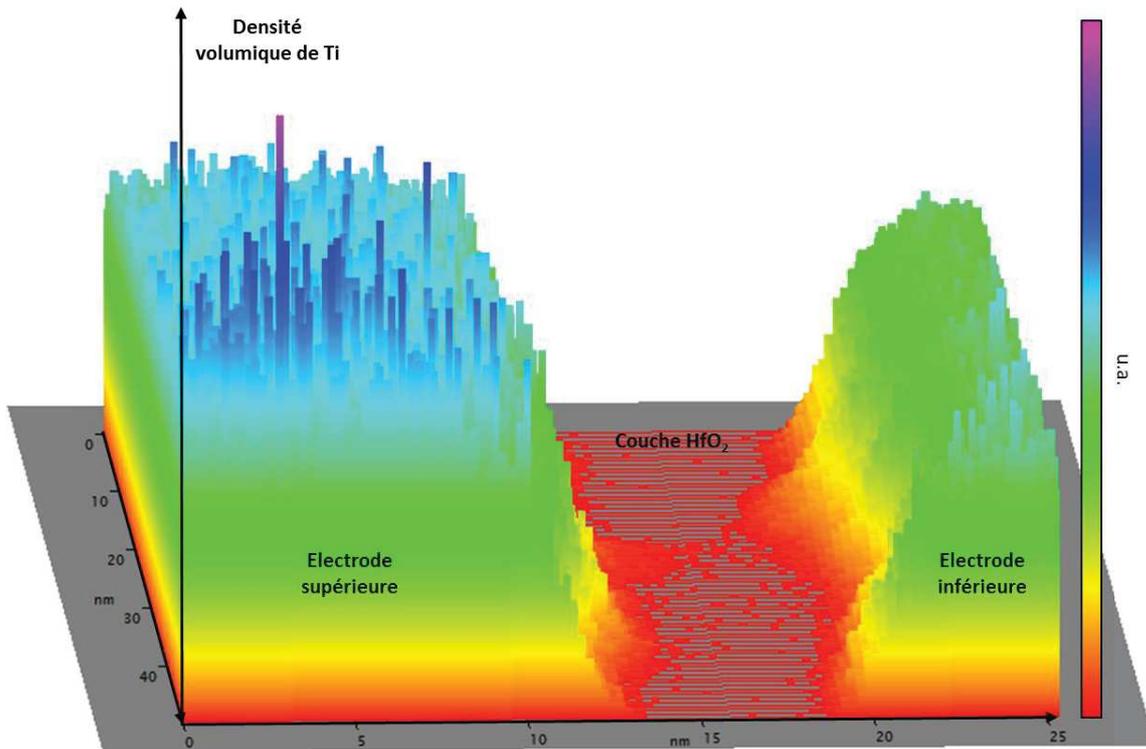


Figure III-6: Représentation en 3D arc-en-ciel de la cartographie du Ti dans la cellule mémoire 1R C-AFM 80 nm polarisée avec $I_{cc}=100\mu A$.

De façon à contrôler la reproductibilité de ce phénomène et pour observer l'effet du courant de compliance sur sa manifestation, nous avons étudié un second empilement mémoire après polarisation avec un courant de compliance de $400\mu A$.

III-B-2. Etude du FORMING avec un courant de compliance de $400\mu A$

III-B-2-a) Morphologie après FORMING ($I_{cc}=400\mu A$)

La Figure III-7 a) présente la courbe I(V) de l'opération de FORMING avec un courant de compliance quatre fois plus élevé que le précédent ($400\mu A$). Cette valeur est choisie pour étudier un mécanisme à priori amplifié par rapport à l'étude précédente. Le problème de mesure des courants faibles par le générateur est également observé lors de cette mesure. Le changement de courant de l'opération de FORMING est obtenu à la tension $V_{FORMING} = 4,95 V$. La résistance de la cellule mémoire après FORMING est de l'ordre de $10^4 \Omega$. Ces valeurs sont similaires à celle de l'étude précédente. La Figure III-7 b) présente une image STEM-HAADF de la cellule mémoire après FORMING. Le phénomène de surgravure des flancs de la mémoire est également visible sur ce dispositif. Des grains de platine (provenant du dépôt protecteur lors de la préparation FIB) sont visibles en surface de l'électrode supérieure. La rugosité de la couche d'oxyde d'hafnium est très marquée sur plusieurs nanomètres

(Figure III-7 c)). Le dépôt de HfO_2 est réalisé directement sur la couche de TiN qui possède une structure colonnaire. Cette structure est à l'origine de la forte rugosité de la couche qui est transférée à l'oxyde d'hafnium. Après polarisation électrique, aucune modification de la morphologie de la mémoire n'est observée.

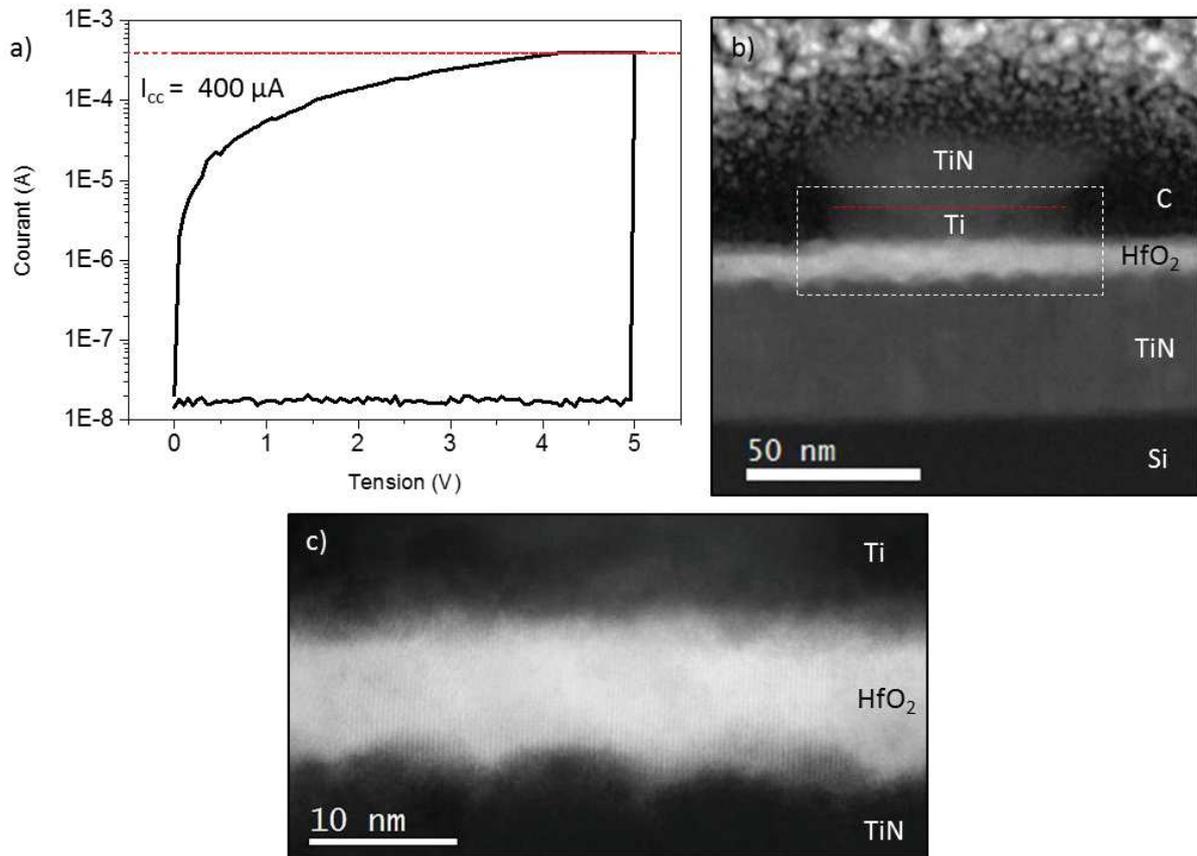


Figure III-7: a) Courbe $I(V)$ du FORMING. Un courant de limitation de $400 \mu\text{A}$ est appliqué lors de la polarisation ; b) Image STEM-HAADF de la cellule mémoire après FORMING. La ligne en pointillés rouges définit l'interface TiN/Ti. La région délimitée par le rectangle en pointillés blancs correspond à la zone analysée en EELS ; c) Image STEM-HAADF illustrant la rugosité des interfaces Ti/HfO₂/TiN.

III-B-2-b) Cartographies et profils de concentration après FORMING

($I_{cc}=400 \mu\text{A}$)

Avec la même approche que pour l'empilement 1R C-AFM $100 \mu\text{A}$, les cartographies des éléments N, Ti et O de l'empilement 1R C-AFM $400 \mu\text{A}$ sont regroupées à la Figure III-8 et les profils horizontaux sont extraits sur la Figure III-9. Les cartographies sont globalement similaires pour les deux cellules. Au niveau de la couche HfO_2 , comme pour l'empilement 1R C-AFM $100 \mu\text{A}$, les profils de concentration du titane (profils 2 à 4) mettent en évidence l'existence de régions localisées où le Ti est présent (Figure

III-9). Sa concentration est environ 3 fois supérieure à celle observée dans l'empilement 1R C-AFM 100 μA . En progressant du profil 2 vers le profil 4, l'étendue latérale de la région du titane décroît de 30-40 à 5 nm environ. Sur la représentation 3D de la Figure III-10, on peut même apprécier la forme conique de cette zone enrichie en titane.

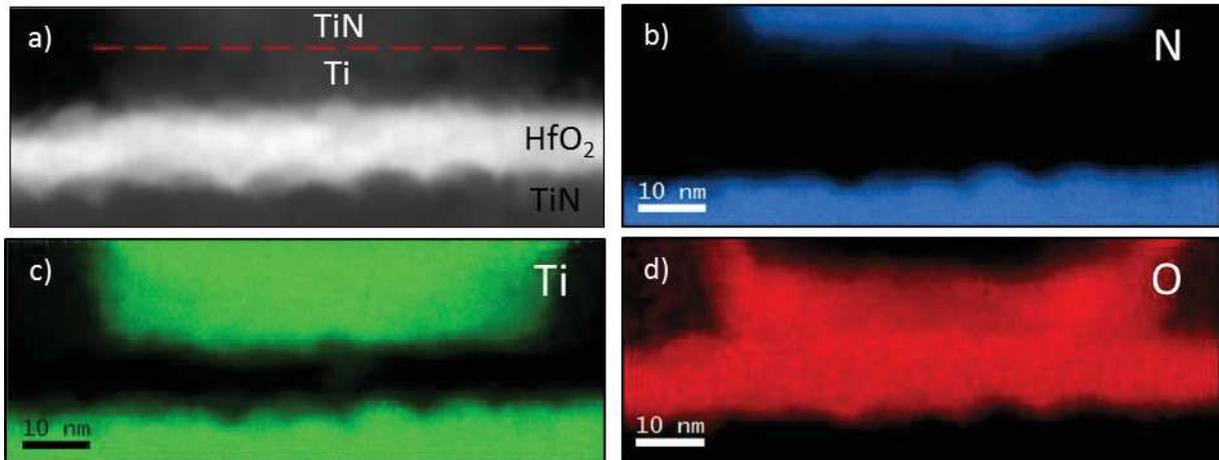


Figure III-8: a) Image STEM HAADF de la région analysée en EELS. Cartographies EELS élémentaires du point mémoire polarisé avec un courant de limitation de 400 μA : a) azote, c) titane et d) oxygène. La ligne en pointillés rouges indique la position de l'interface TiN/Ti.

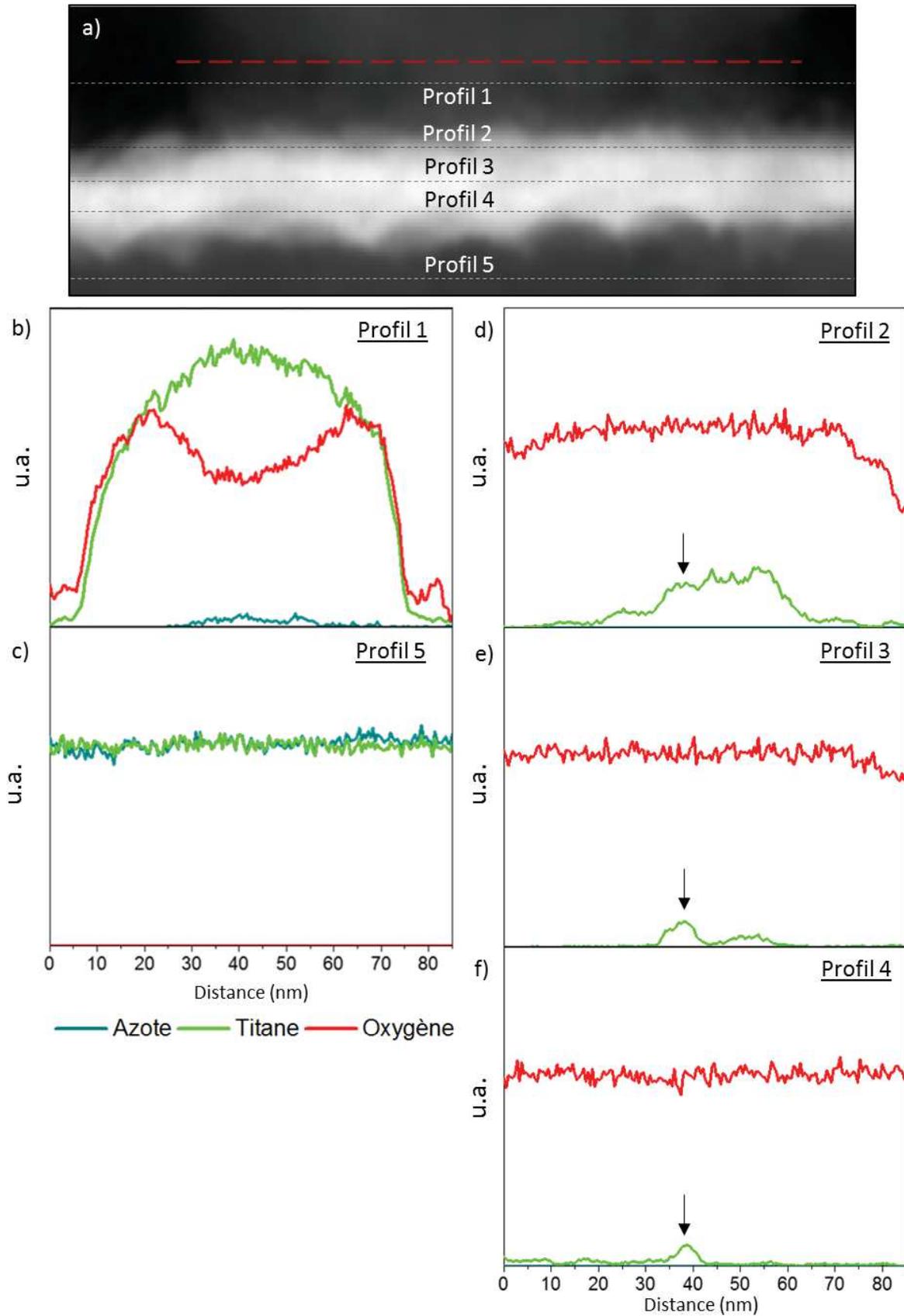


Figure III-9: a) Image HAADF de la région analysée en EELS et indiquant la position d'extraction des profils. Les profils sont extraits le long d'un rectangle d'environ 2 nm de large. Profils élémentaires extraits des cartographies EELS dans : b) Ti, c) TiN de l'électrode inférieure et d)-f) HfO₂. La ligne en pointillés rouges indique la position de l'interface TiN/Ti.

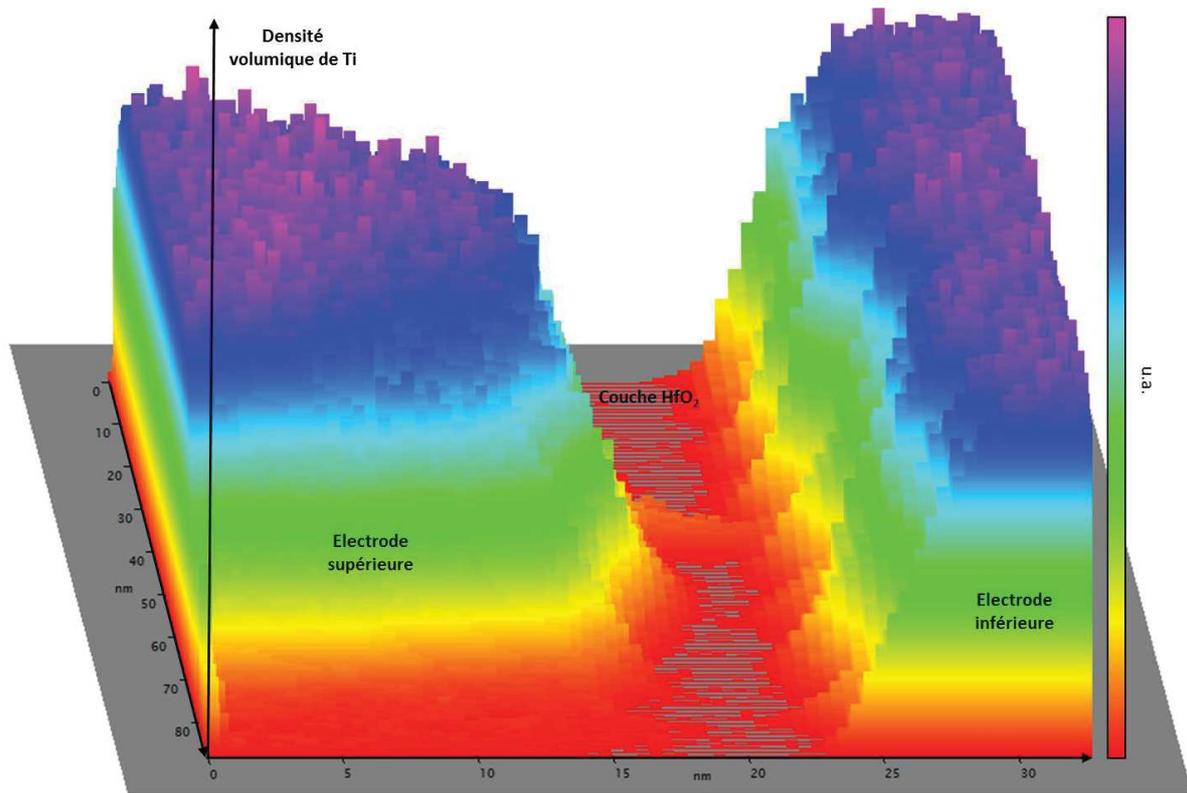


Figure III-10: Représentation 3D arc-en-ciel de la cartographie du Ti dans la cellule mémoire 1R C-AFM 80 nm polarisée avec $I_{cc}=400\mu A$.

La formation d'un filament métallique de taille nanométrique riche en titane a déjà été mise en évidence expérimentalement sur un empilement cross-bar 50 x 50 nm Ti/HfO₂ (5 nm)/TiN polarisé avec un courant de compliance de 100 μA [Privitera 2013]. La méthode employée a consisté à simuler le signal de faibles pertes d'énergie (LL) avec une somme pondérée de spectres LL de références incluant Ti, HfO₂ et TiN. L'auteur conclut à une migration des ions Ti⁺ dans le film HfO₂ due à l'utilisation d'un courant de compliance élevé résultant en une température locale élevée autour de la région du filament. Cette hypothèse raisonnable conforterait l'idée que la valeur du courant de compliance a été un paramètre important dans le mécanisme de commutation de nos deux cellules mémoire, l'élévation de température devant être plus grande pour un courant de compliance de 400 μA par rapport à un courant de compliance de 100 μA . Le caractère localisé de la diffusion des ions titane sous l'effet du champ ne peut s'expliquer que si le lieu d'échauffement préexiste à la diffusion donc cela suppose la formation préalable d'un passage conducteur comme par exemple une région déplétée en oxygène.

III-C. Problèmes rencontrés lors de l'étude

Cette première étude a permis de mettre en lumière certaines difficultés liées à l'architecture étudiée et au mode de polarisation.

III-C-1. Architecture

Des problèmes lors de la fabrication des échantillons ont empêché le dépôt de nitrure de silicium initialement prévu pour encapsuler les flancs de l'électrode supérieure. A la réception des échantillons, nous avons noté leur absence laissant l'électrode supérieure à l'air. Cette étape à l'air est préjudiciable au bon fonctionnement de la cellule mémoire parce qu'elle peut oxyder l'électrode supérieure et nuire au pompage de l'oxygène de HfO_2 par Ti, initialement introduit dans l'empilement de façon à abaisser la tension de FORMING et à favoriser la commutation de résistance.

III-C-2. Mesures électriques

Les mesures électriques ont été réalisées avec un AFM en mode conducteur. Un générateur extérieur est branché entre la pointe et la platine AFM. Nous ne connaissons pas l'effet de la contrainte mécanique générée par la pointe lorsqu'elle est en contact avec l'électrode supérieure. Nous avons observé beaucoup de déformations de l'électrode supérieure après polarisation (Figure III-11). Les points mémoires étudiés sont de petites dimensions (80 nm théoriquement) ce qui les fragilise. La combinaison stress mécanique/champ électrique endommage ou va jusqu'à faire fondre l'électrode supérieure sur certaines cellules mémoires. On peut penser qu'un effet Joule important est à l'origine de cette observation. En effet, un courant intense traverse la pointe AFM qui est en contact avec l'électrode supérieure avec une zone de contact de très petite taille, d'environ 20-30 nm, grâce au revêtement conducteur constitué de petits grains.

Par ailleurs, nous avons vu que le générateur de tension utilisé n'est pas adapté à la mesure de faibles courants. Enfin, nous n'avons pas pu étudier les autres états de résistance des cellules mémoires. Parmi toutes les mesures électriques réalisées, aucune ne nous a permis d'obtenir l'état HRS (opération de RESET). Une hypothèse est que les mesures électriques entraînent une modification de la pointe en surface faisant varier son diamètre et/ou sa conduction. La fiabilité du contact pointe/électrode est peut donc être impactée ce qui entraîne une variabilité entre chaque mesure électriques et nuit au déroulement de l'étude.

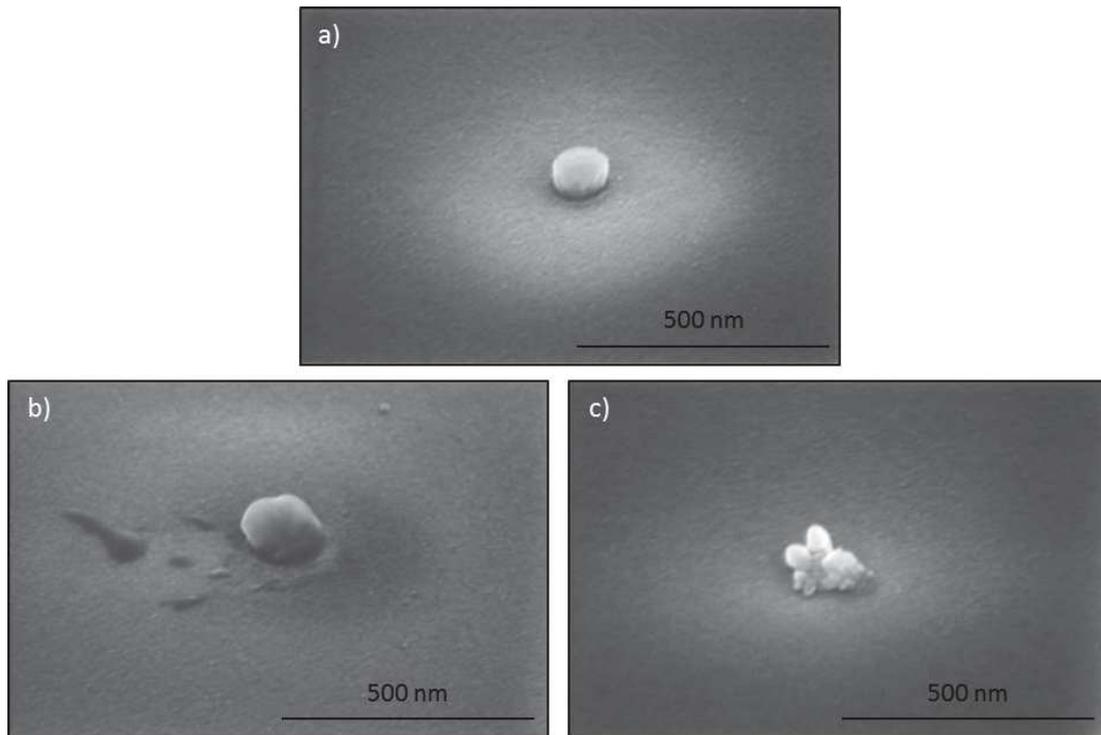


Figure III-11: Effet de la mesure électrique sur certains points mémoires (images SEM) : a) avant polarisation b) et c) après polarisation.

III-D. Conclusion

Ces travaux de début de thèse ont été orientés vers l'étude de la commutation de résistance des OxRRAM par polarisation C-AFM et analyses STEM-HAADF/STEM-EELS dans la continuité de la thèse de P. Calka mais en introduisant une électrode métallique supérieure (TiN/Ti) absente dans ses travaux. L'imagerie STEM-HAADF de ces cellules mémoire de petite taille, polarisées sous pointe AFM pour deux courants de compliance, a permis de mettre en évidence l'absence d'espaceurs initialement prévus, la sur-gravure de la couche de Ti de l'électrode supérieure et la rugosité marquée aux interfaces des électrodes inférieure et supérieure avec HfO_2 . L'analyse STEM-EELS a été nécessaire pour apporter des informations chimiques complémentaires ; en particulier, la mise en évidence de la présence de Ti en faible quantité dans la couche HfO_2 .

La formation d'un chemin enrichi en Ti au sein de la couche HfO_2 et la traversant, joignant ainsi les électrodes supérieure et inférieure, a été envisagée pour la cellule 1R C-AFM polarisée avec un courant de compliance de $100 \mu\text{A}$ et confirmée pour la cellule polarisée avec un courant de compliance 4 fois supérieur. Dans ce dernier cas, la concentration en titane au sein de la couche de HfO_2 a augmenté d'un facteur 3. Dans ce cas, sur la cartographie élémentaire 2D du Ti, la zone enrichie en Ti a une forme en entonnoir dont la largeur près de l'électrode supérieure est de quelques dizaines de nanomètres et

près de l'électrode inférieure de quelques nanomètres. Le mécanisme de diffusion/migration est très certainement assisté par un effet thermique d'autant plus important que le courant de compliance est important. La contribution de la rugosité de surface des électrodes ainsi que les effets du contact direct par pointe sur l'électrode supérieure ne doivent pas être négligés dans ce processus. Dans cette configuration, l'opération de RESET n'est pas observée.

Dans le chapitre suivant, nous étudions le changement de résistance des OxRRAM sur une nouvelle architecture permettant la polarisation des dispositifs sous testeur paramétrique permettant un meilleur contrôle du courant et dans laquelle la cellule mémoire est protégée de l'air par encapsulation.

Chapitre IV. Nanocaractérisation ex-situ des mémoires 1R polarisées sur banc de mesure

Table des matières :

<i>IV-A. Introduction</i>	<i>100</i>
<i>IV-B. Caractéristiques électriques de l'empilement 1R.....</i>	<i>101</i>
<i>IV-C. Nanocaractérisation STEM-EELS de l'état de référence des empilements 1R 50 et 1R 80</i>	<i>103</i>
<i>IV-D. Nanocaractérisation des cellules mémoires 1R 50 après commutation.....</i>	<i>107</i>
<i>IV-E. Etudes des opérations de FORMING et de RESET sur des mémoires 1R 80</i>	<i>109</i>
<i>IV-E-1. 1. Etude de l'opération de FORMING.....</i>	<i>109</i>
<i>IV-E-1-a) Cartographie STEM-EELS de l'électrode supérieure après FORMING</i>	<i>114</i>
<i>IV-E-1-b) Cartographie STEM-EELS au voisinage de l'oxyde d'hafnium après FORMING</i>	<i>115</i>
<i>IV-E-1-c) Bilan et discussion sur l'étude de l'opération de FORMING.....</i>	<i>119</i>
<i>IV-E-2. Etude de l'opération de RESET</i>	<i>122</i>
<i>IV-E-2-a) Cartographie STEM-EELS de l'électrode supérieure post-RESET</i>	<i>124</i>
<i>IV-E-2-b) Etude STEM-EELS locale autour de l'oxyde d'hafnium post-RESET</i>	<i>125</i>
<i>IV-E-2-c) Bilan et discussion sur l'étude de l'opération de RESET</i>	<i>129</i>
<i>V-F. Conclusion</i>	<i>130</i>

IV-A. Introduction

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'étudier l'architecture mémoire 1R compatible avec la polarisation sur banc de mesure car elle possède des reprises de contact déportées de taille macroscopique (Figure IV-1). Cette architecture est décrite au chapitre II. Les modifications importantes introduites par rapport à l'architecture 1R C-AFM concernent la rugosité de l'interface oxyde d'hafnium/électrode inférieure ainsi que l'encapsulation de l'électrode supérieure. Une étape de polissage électrochimique (CMP) supplémentaire du TiN de l'électrode inférieure a permis de réduire la rugosité de l'interface HfO_2/TiN ce qui devrait rendre plus facile l'interprétation des analyses EELS. Une couche de nitrure de silicium enrobe l'électrode supérieure de façon à ce qu'aucun échange avec l'environnement extérieur, pouvant perturber le fonctionnement de la mémoire, ne soit possible lors de la polarisation. Par ailleurs, l'utilisation d'un analyseur de paramètres dédié à la caractérisation électrique permet d'améliorer la sensibilité de la mesure électrique tout en augmentant le contrôle du courant. Des cellules de taille 50 et 80 nm ont été étudiées (notées dans la suite 1R 50 et 1R 80). Comme pour les cellules 1R C-AFM, ces dimensions ont été choisies pour être compatibles avec une observation en MET de façon à inclure le point mémoire dans l'épaisseur de la lame TEM (<100 nm) pour une exploitation en EELS. Cette configuration devrait permettre de mettre en évidence des filaments conducteurs de taille nanométrique enfouis dans une matrice et dont la position ne peut être connue a priori compte-tenu du caractère stochastique du processus de nucléation/croissance. Une fois les mémoires bloquées dans un état spécifique, FORMING, RESET ou SET, les dispositifs sont extraits par FIB selon le protocole de préparation face-arrière (Chap. II) puis analysés en STEM-EELS. Après avoir décrit les conditions de commutation des cellules mémoire (partie B) et caractérisé les cellules 1R 50 et 1R 80 dans leur état de référence (partie C), l'état des cellules 1R 50 après différentes commutations sera décrit et discuté (partie D) puis celui des cellules 1R 80, notamment dans les états de FORMING et de RESET (partie E).

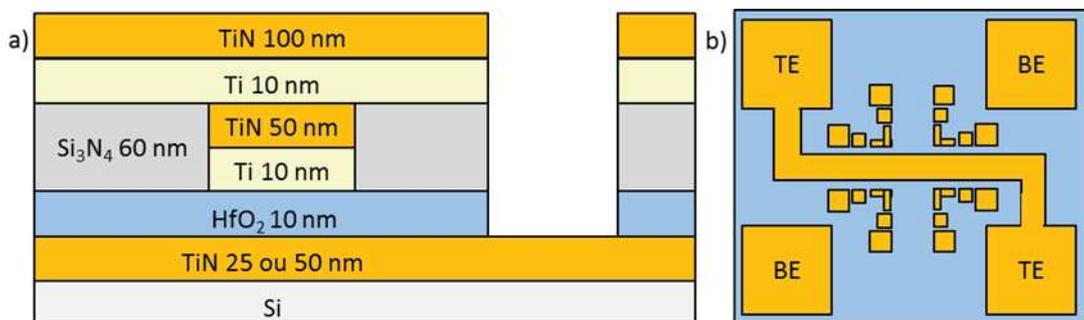
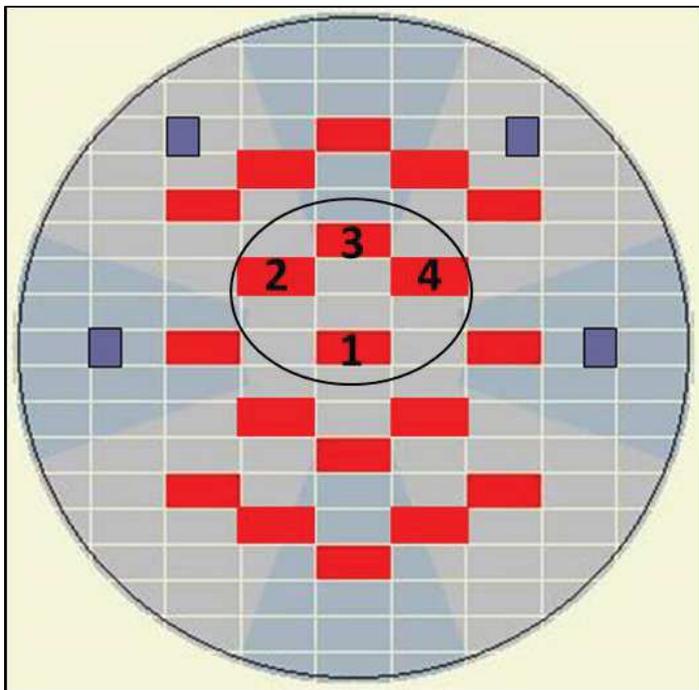


Figure IV-1: Schéma de l'architecture 1R pour commutation sur banc de test : a) vue en coupe avec épaisseurs des couches, b) vue de dessus (TE pour électrode supérieure et BE pour électrode inférieure).

IV-B. Caractéristiques électriques de l'empilement 1R

Une étude électrique préliminaire a été réalisée pour confirmer le bon fonctionnement des mémoires 1R, notamment en contrôlant que les cellules sont capables de commuter plusieurs fois et qu'elles possèdent donc un effet mémoire.

Les cellules mémoire testées ont été fabriquées sur un wafer Si 200mm. Plusieurs barrettes de cellules mémoires sont groupées au sein de puces réparties sur le wafer. Chaque barrette correspond à une taille de cellule mémoire et chaque puce contient un jeu de barrettes de différentes tailles, entre autres 50 et 80 nm. 6 cellules mémoire définissent une barrette. Une opération de commutation – FORMING ou RESET ou SET – a donc été effectuée sur une puce, 6 fois pour chaque taille de point mémoire (Figure IV-2).



Puces testées:

- 1: FORMING direct
- 2: RESET
- 3: SET
- 4: FORMING progressif

Cellules mémoires testées:

- 1R 50 nm
- 1R 80 nm

Figure IV-2: Sur un wafer de Si 200 mm, position des puces (rectangles rouges) contenant chacune un jeu de barrettes de cellules mémoire de tailles différentes, notamment les cellules mémoires de 50 et 80 nm ; chaque barrette comporte 6 cellules mémoire.

La programmation des cellules est faite en mode quasi-statique. Le courant de compliance (I_{cc}), appliqué lors des étapes de FORMING et de SET, est contrôlé par l'analyseur de paramètres. Des essais en FORMING direct avec $I_{cc} = 0,1 \mu\text{A}$ ont d'abord été réalisés. Cependant, ils ont conduit à un claquage du substrat de Si (cf. partie D) ou à un RESET de très faible amplitude. Le FORMING direct a donc été abandonné pour une opération de FORMING en plusieurs étapes (FORMING progressif). L'étape initiale est réalisée avec un courant I_{cc} de 1 nA. Puis, successivement, la valeur I_{cc} est augmentée d'une

décade et ce jusqu'à atteindre la valeur de courant pour laquelle l'état de faible résistance est maintenu jusqu'au retour à la tension nulle (typiquement $10 \mu\text{A}$ pour le 1R 80 et $100 \mu\text{A}$ pour le 1R 50, courbes vertes Figure IV-3). Avec cette méthode, la valeur du courant de compliance est imposée par la cellule mémoire. Ceci permet de conditionner petit à petit la mémoire et de limiter le phénomène d'«overshoot» commenté au chapitre II. Lors de l'opération de FORMING, une tension positive est appliquée sur l'électrode supérieure. Dans le cas du RESET, l'opération est réalisée en appliquant une tension négative sur l'électrode supérieure puisque l'empilement TiN/Ti/HfO₂/TiN fonctionne en mode bipolaire [Cagli 2011]. L'opération de SET, identique à une opération de FORMING direct, est réalisée avec le courant de compliance désiré appliqué en une seule étape. Les courbes I(V) de la Figure IV-3 a) et b) sont représentatives des résultats observés pour les cellules mémoires 1R 50 et 1R 80.

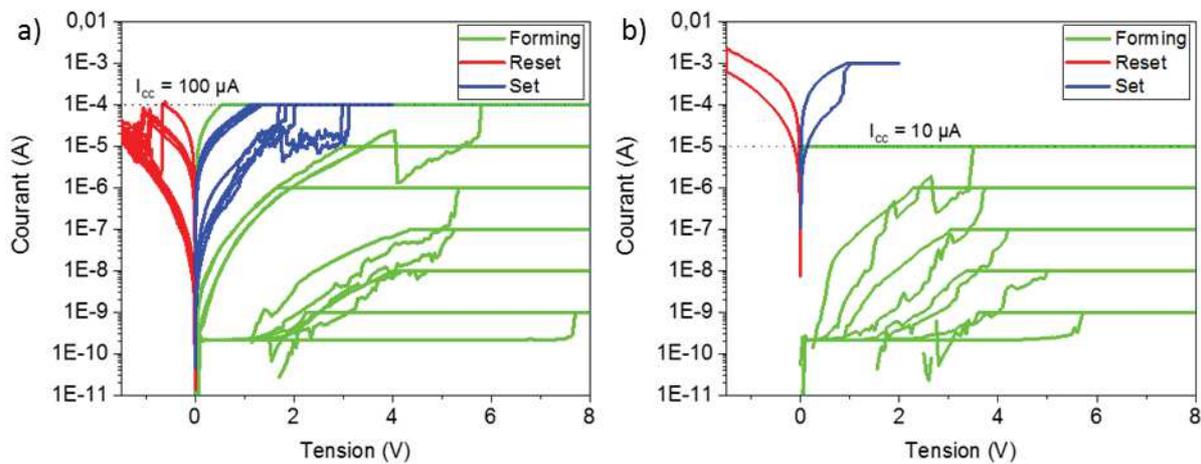


Figure IV-3: a) Courbe I(V) représentant un fonctionnement classique de la mémoire et b) un fonctionnement avec « overshoot ».

Les tensions que nous mesurons lors du FORMING progressif sont initialement élevées puis diminuent progressivement lorsque le courant de compliance est augmenté jusqu'au courant I_{cc} final. Les tensions de FORMING finales sont voisines de 4 V. Ces valeurs sont supérieures à celles publiées récemment pour un empilement mémoire similaire (Ti/HfO₂/TiN), 2 à 2.3 V [Traore 2013, Walczyk 2011, Garbin 2015]. En fait, la taille des cellules mémoire dans ces empilements est 100 fois supérieure ($1 \mu\text{m}^2$) à celle de nos cellules ce qui s'accompagne d'un abaissement de la tension de FORMING de 0,5 V (10^{-10}cm^2 versus 10^{-8}cm^2) d'après l'étude proposée par Chen *et al.* sur la variation de la tension de FORMING en fonction de la taille de la cellule [Chen 2009]. Cette diminution est attribuée à une augmentation du nombre de défauts dans l'oxyde qui favorise le claquage partiel [Sire 2007]. Une autre contribution peut expliquer l'écart d'au moins 1 V entre les tensions de FORMING de nos empilements et ceux cités précédemment. Dans le cas des empilements de Garbin *et al.*, l'épaisseur de l'électrode supérieure en Ti est 2 fois supérieure à celle de la couche HfO₂ ce qui peut conduire à une tension de FORMING

abaissée de 1 V environ par rapport à un empilement où le ratio d'épaisseur Ti/HfO₂ est 1 [Chen 2009, Chen 2011]. Si ce ratio devient trop élevé (supérieur à 2), la mémoire est en court-circuit.

L'opération de RESET montre essentiellement deux cas de figure avec un courant de RESET similaire à celui du FORMING (100 μ A Figure IV-3 a)) ou 100 fois supérieur (1 mA Figure IV-3 b)). Ce deuxième cas montre que le phénomène d'«overshoot» n'est pas encore totalement maîtrisé. A noter que cela n'empêche pas le fonctionnement de la mémoire. Cependant, ses performances (endurance, rétention) seront réduites par rapport à un dispositif programmé dans les conditions optimales telles que proposées dans la littérature [Azzaz 2016, Benoist 2014, Cabout 2013].

Certaines courbes illustrant l'opération de SET présentent un comportement atypique. Une chute de courant peut être observée avant d'atteindre le courant de compliance. Ce phénomène, également observé sur certaines courbes de FORMING, n'est actuellement pas expliqué.

L'analyse de l'ensemble des courbes I(V) obtenues après FORMING, RESET et SET met en évidence une grande variabilité d'une puce à l'autre et même d'une cellule à l'autre [Annexe]. L'état de FORMING (progressif) sur la puce 4 est obtenu pour un courant de compliance I_{cc} de 1 μ A quel que soit la taille de la cellule mémoire, 50 ou 80 nm, alors que les états RESET et SET sont établis après un FORMING progressif avec $I_{cc} = 10 \mu$ A pour les cellules 1R 80 et 100 μ A pour les cellules 1R 50, placées sur les puces 2 et 3, respectivement. Ces comportements non reproductibles et dépendants de la position de la puce sur le wafer n'ont pas permis d'envisager une étude systématique pour aborder la compréhension du mécanisme de commutation des OxRRAM. Les études poussées en STEM-EELS de l'état chimique et structural de mémoires 1R ont donc été réalisées au cas par cas. A noter que les cellules mémoire 1R 50 étudiées dans ce mémoire constituent le premier jeu d'échantillons de cette dimension fabriqué au CEA-LETI.

IV-C. Nanocaractérisation STEM-EELS de l'état de référence des empilements

1R 50 et 1R 80

Les caractéristiques physico-chimiques de la mémoire dans son état d'origine ont été présentées dans le cas d'un empilement de taille 150 nm dans le chapitre II. Nous reprenons ici la même démarche pour les empilements 1R 50 et 1R 80. La Figure IV-4 présente des images STEM-HAADF des deux dimensions de mémoire dans leur état d'origine ainsi que celle de la cellule 1R 150 pour comparaison. Chaque couche de l'empilement depuis l'électrode supérieure TiN jusqu'au substrat de Si (TiN/Ti/HfO₂/TiN/Si) est identifiable. L'interface TiN/Ti, plus difficile à visualiser, est repérée par un trait en pointillés. Les dimensions de la mémoire 1R 50 sont inférieures à celles attendues. Le diamètre de l'électrode

supérieure au niveau de TiN mesure environ 38 nm. L'effet de sur-gravure au voisinage de la couche de Ti que l'on a déjà observé pour l'empilement 1R 150 induit une réduction de diamètre significative à l'interface TiN/Ti qui est seulement de 25 nm. Les dimensions de la mémoire 1R 80 nm sont assez proches des dimensions nominales, avec aussi une sur-gravure de la couche de Ti. Dans les deux cas, la couche d'oxyde d'hafnium est continue avec une épaisseur uniforme. Sa rugosité est nettement plus faible que celle des empilements 1R C-AFM du chapitre précédent. Les épaisseurs de la couche de titane comme celle de l'oxyde d'hafnium sont conformes aux épaisseurs nominales, 10 nm. Comme pour la référence 1R 150, on retrouve l'organisation en grains colonnaires dans les couches TiN de l'électrode inférieure, de l'électrode supérieure et de la reprise de contact dans l'image du point mémoire 1R 80.

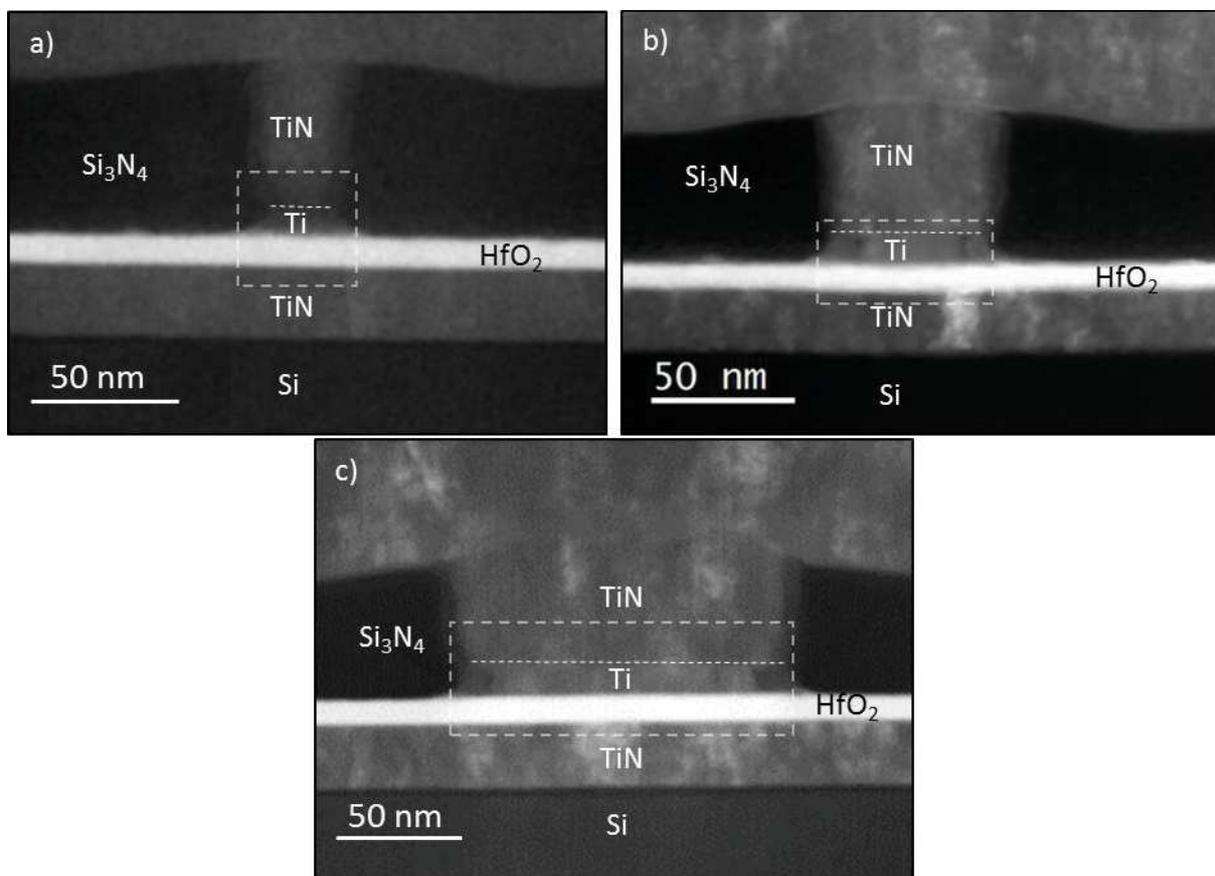


Figure IV-4: Images STEM-HAADF des mémoires 1R 50 a) et 1R 80 b) dans leur état de référence. L'image HAADF de la mémoire 1R 150 c) a été rajoutée pour comparaison. La ligne en pointillé blanc représente l'interface TiN/Ti. Le rectangle blanc définit la zone analysée en EELS illustrée à la figure suivante.

La Figure IV-5 présente les cartographies élémentaires des mémoires 1R 50 et 1R 80 ainsi que celles de la mémoire 1R 150 pour comparaison. Elles mettent en évidence des résultats similaires pour la couche HfO₂ et l'électrode inférieure TiN. Ceci est assez normal puisque les étapes de fabrication sont exactement les mêmes pour ces couches pleine plaque (PVD TiN et ALD HfO₂). La différence majeure réside au niveau de l'électrode supérieure qui a été gravée à des tailles différentes. La différence est

particulièrement marquée au niveau de la couche de Ti. La sur-gravure de l'électrode supérieure est accompagnée de l'oxydation superficielle de l'électrode. Elle affecte l'empilement TiN/Ti d'autant plus que la taille de la cellule mémoire est petite. Ceci est particulièrement visible lorsque l'on compare les cartographies RVB (Figure IV-5 d), h) et i)).

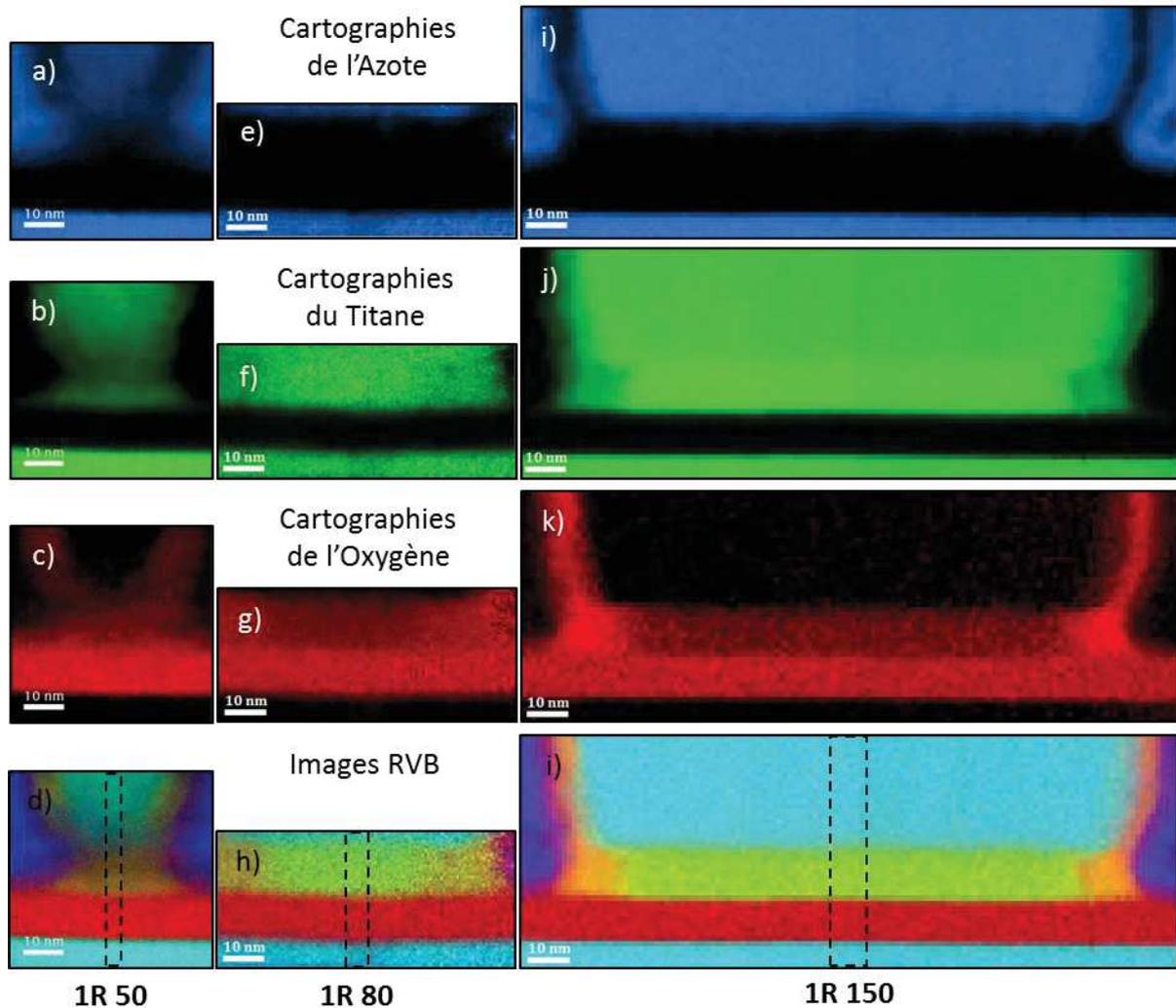


Figure IV-5: Cartographies élémentaires a-e-i) de l'azote, b-f-j) du titane et c-g-j) de l'oxygène et d-h-i) images RVB correspondantes pour les points mémoire 1R 50, 1R 80 et 1R 150.

Les profils élémentaires de la Figure IV-6, extraits perpendiculairement aux différentes couches, montrent que la couche de Ti de la cellule 1R 50 est particulièrement oxydée. Le rapport Ti/O pour cette cellule est presque 3 fois supérieur à celui des cellules mémoire 1R 80 et 1R 150 qui ont des niveaux d'oxydation assez similaires. Les faibles intensités du titane et de l'oxygène au niveau de la couche de titane pour la cellule 1R 50 par rapport aux cellules 1R 80 et 1R 150 peuvent surprendre. En fait, cela se comprend si on se rappelle que le diamètre de la couche de titane n'est que d'environ 25 nm à cet endroit, donc deux fois plus petit que l'épaisseur de la lame TEM. Par conséquent, la contribution au signal du titane et de l'oxygène par rapport aux cas des cellules 1R 80 et 1R 150 qui occupent toute l'épaisseur de la lame TEM est divisée par 2.

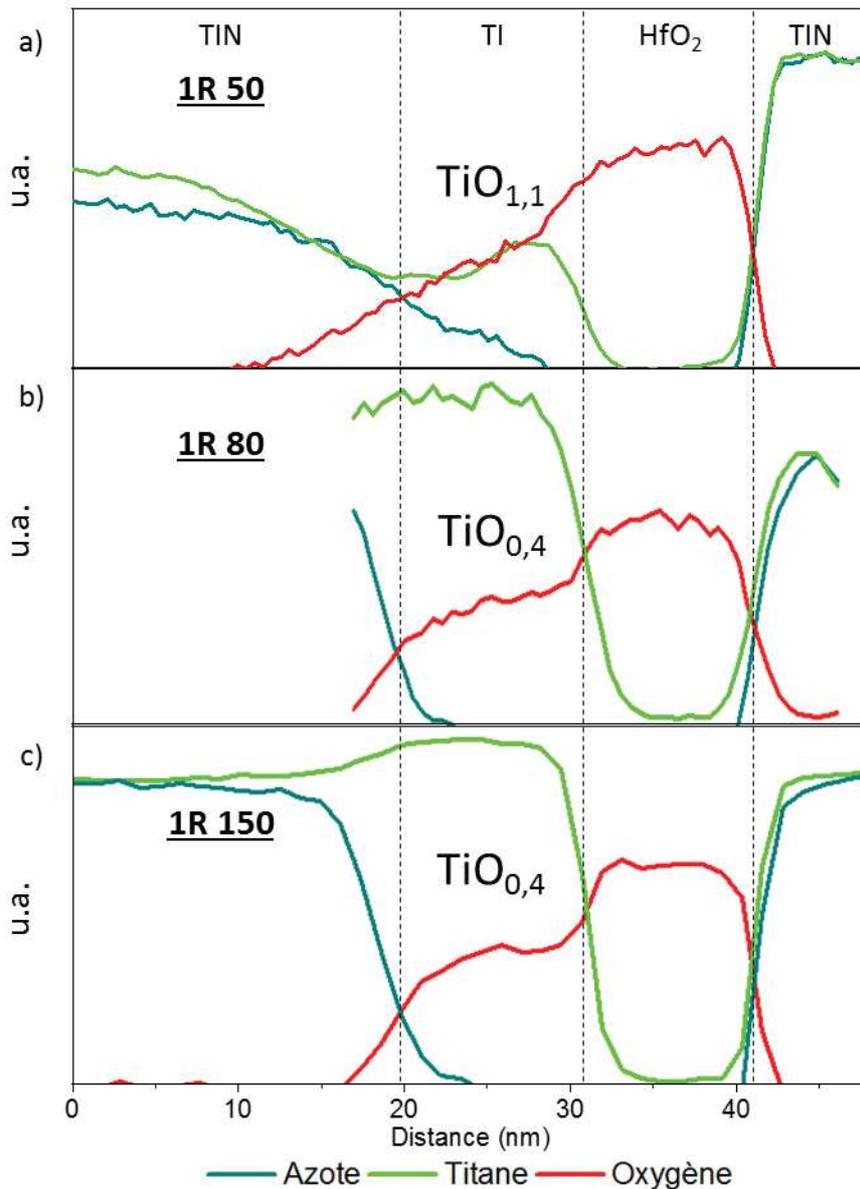


Figure IV-6: Profils élémentaires extraits perpendiculairement aux couches des points mémoire 1R 50 (a), 1R 80 (b) et 1R 150 (c). Les profils ont été obtenus en moyennant les intensités dans la direction perpendiculaire aux couches dans les zones délimitées par un rectangle en pointillés repéré sur les images RVB de la Figure IV-5.

L'hafnium n'a pas été analysé en EELS pour les cellules mémoire 1R 50 et 1R 80, cependant la similitude dans les contrastes des images HAADF (sensible au numéro atomique) des cellules 1R 50 et 1R 80 avec celle de l'image HAADF de la cellule 1R 150, notamment au niveau de la couche HfO_2 (couleur blanche associée au fort numéro atomique de Hf comparé aux autres éléments beaucoup plus légers), indique que l'hafnium est localisé au niveau de cette couche comme analysé en EELS pour la cellule 1R 150. Ceci semble très raisonnable compte-tenu de la similitude des méthodes de préparation de cette couche pour les trois cellules.

Si le passage de la taille 150 nm à 80 nm n'a quasiment pas modifié la topographie et la composition chimique de la cellule mémoire, la réduction d'un facteur 3 (cellule 1R 50) a eu un impact plus marqué, notamment au niveau de l'électrode supérieure. L'effet de sur-gravure devient non négligeable. Il induit un état d'oxydation très avancé du Ti avec une stœchiométrie moyenne $\text{TiO}_{1.1}$.

IV-D. Nanocaractérisation des cellules mémoires 1R 50 après commutation

Les mémoires 1R 50 après un FORMING direct ($I_{cc} = 0,1 \mu\text{A}$) mais aussi après un FORMING progressif ($I_{cc} = 1 \mu\text{A}$) se retrouvent dans le même état général illustré à la Figure IV-7. La mémoire a perdu son intégrité. L'électrode supérieure est fortement endommagée, elle semble avoir fondu et même implosé. Il n'est plus possible de distinguer la bicouche TiN/Ti qui constituait cette électrode. La fusion/implosion semble avoir déformé mécaniquement les couches qui l'entourent : la reprise de contact au-dessus et l'ensemble des couches HfO_2 , TiN et Si en dessous. Les déformations correspondantes sont davantage visibles sur les images HAADF où l'on voit apparaître une concavité des couches à l'aplomb de l'électrode supérieure. Sur les images HRTEM (Figure IV-7), des dommages structuraux apparaissent dans le substrat de silicium sur une profondeur qui peut aller jusqu'à plusieurs dizaines de nm (FORMING direct). Ce sont des fautes d'empilement sur les plans {111} du Si faisant un angle d'environ 55° par rapport à la surface (001). Ce type de défauts est typiquement observé lorsque le Si est soumis à une pression directionnelle comme lors d'une expérience d'indentation [Bradby 2000] mais aussi lors de la recristallisation rapide du Si après fusion transitoire comme cela a été étudié lors d'expérience utilisant des impulsions de rayonnement laser nanoseconde [Cullis 1984]. Ces différents dommages laissent donc penser qu'un échauffement très important a eu lieu au sein de l'empilement. Ceci peut se concevoir si l'on considère, comme le proposent Lombardo *et al.* que la commutation est initiée par la formation d'un chemin de conduction de taille nanométrique entre l'anode et la cathode, ce qui induit une puissance dissipée par le flux de porteurs très élevée de 10^8 W/cm^2 pour un courant de l'ordre de $1 \mu\text{A}$ [Lombardo 1999]. Dans notre cas, bien que le courant de compliance ait été de $1 \mu\text{A}$, le courant effectif qui a traversé les cellules a été probablement 10 à 1000 fois plus important compte-tenu des «overshoot» observés dans le mode RESET. Par conséquent, par rapport au schéma de Lombardo, la puissance dissipée est grandement augmentée. Cette puissance dissipée initiale élevée produit localement une augmentation de température qui peut être à l'origine d'un emballement thermique. Ce phénomène peut tout aussi bien avoir été déclenché par une densité de courant très élevée (10^4 à 10^7 A/cm^2) traversant un matériau dans un état résistif important comme celui de l'électrode supérieure particulièrement oxydée [Tang 2004]. En raison d'une mauvaise conduction thermique, les matériaux de la mémoire

(Si_3N_4 , TiO_x et HfO_2) empêchent l'évacuation de la chaleur ce qui entraîne la fusion des matériaux. Ce phénomène a d'ailleurs été observé au niveau de la grille en poly-silicium (température de fusion du Si : 1415°C) d'un transistor après claquage [Tang 2004]. Les températures en jeu sont donc très élevées. Compte-tenu de l'état fortement endommagé de ces cellules mémoire 1R 50, nous n'avons pas poussé plus loin l'investigation en STEM-EELS. Les mémoires 1R 80 ont montré des résultats plus reproductibles, notamment après FORMING et RESET. Pour l'état SET, seule une mémoire a fonctionné. Cependant, la cellule mémoire n'a pas pu être observée à cause d'une erreur de manipulation de la lame TEM.

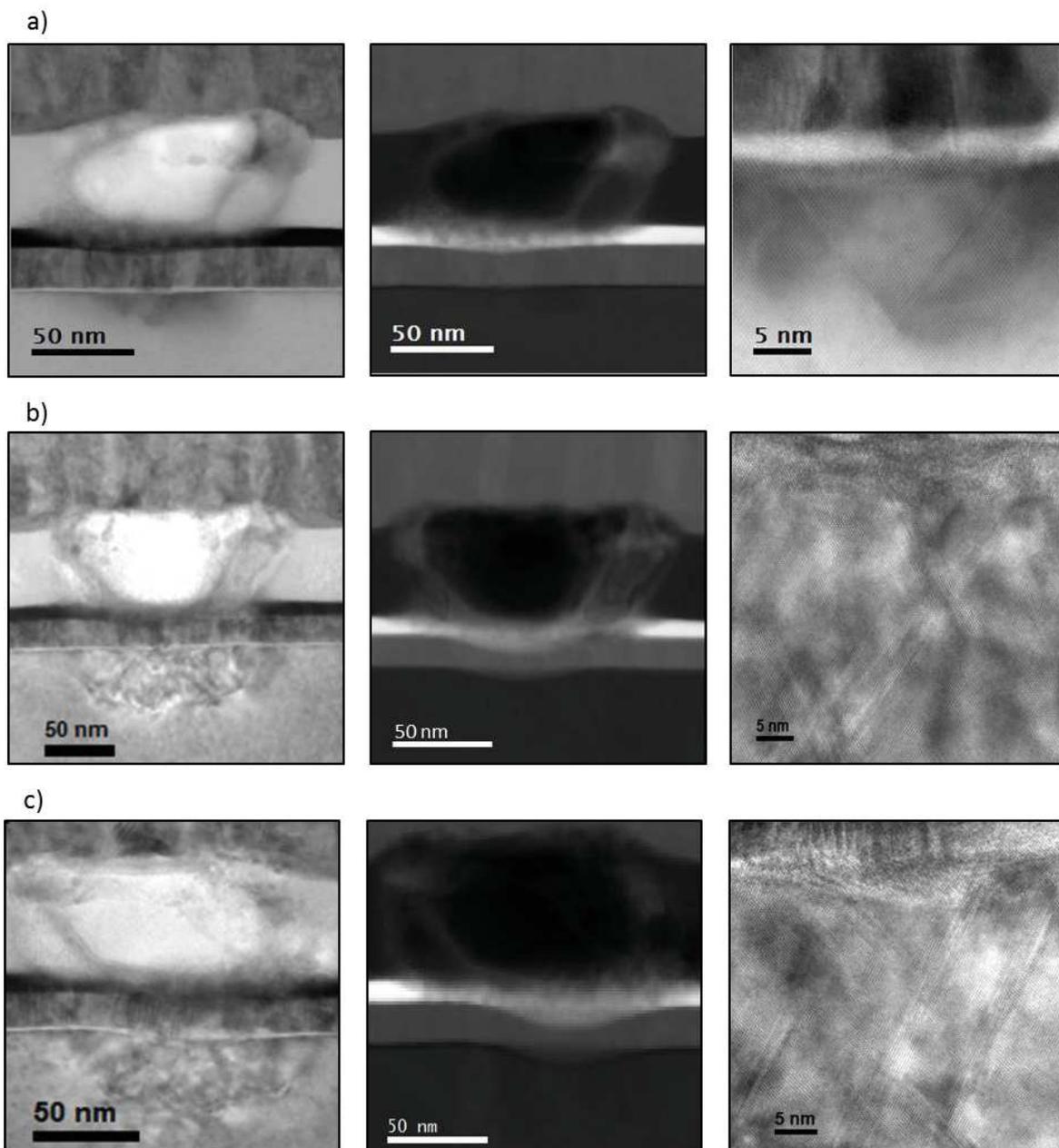


Figure IV-7: Images (de gauche à droite) STEM-BF/HAADF et HRTEM de mémoires 1R 50 après une étape de FORMING progressif a) et direct ($0,1 \mu\text{A}$) b)-c).

IV-E. Etudes des opérations de FORMING et de RESET sur des mémoires 1R 80

IV-E-1. 1. Etude de l'opération de FORMING

Parmi les 6 cellules 1R 80 ayant subi un FORMING progressif, 3 présentent des caractéristiques électriques similaires (Figure IV-8 a)-c)). Les courbes I(V) du FORMING progressif de chaque cellule mémoire mettent en évidence les mêmes tendances. Le premier FORMING, avec un courant de compliance de 1 nA, a lieu pour une tension $V_{\text{FORMING}} = 5,5$ V. Pour former un chemin de conduction stable et effectuer un FORMING effectif (la mémoire restant dans un état conducteur stable même à tension appliquée nulle), il faut atteindre la valeur du courant de compliance de 1 μ A. Le FORMING effectif est obtenu pour une tension proche de 4 V. Les images STEM-ADF/BF des 3 cellules après l'opération de FORMING permettent de voir que leur état général est sensiblement le même (Figure IV-8). L'électrode supérieure, bien qu'endommagée, l'est beaucoup moins que dans le cas des mémoires 1R 50. Seulement une partie de cette électrode a fondu/implosé. La fusion/implosion semble avoir démarré sur la circonférence de l'électrode, au voisinage de l'interface TiN/Ti (Figure IV-8 f)) et s'étendre vers la partie supérieure de l'électrode (Figure IV-8 e) puis d)). Une partie de l'électrode supérieure (TiN) subsiste toujours en contact avec la reprise de contact. L'électrode inférieure et le substrat de silicium ne sont pas impactés par le FORMING contrairement au cas des cellules 1R 50 comme on peut le voir sur l'image STEM-BF (Figure IV-8 j)). A l'aplomb de l'électrode supérieure et plutôt dans la partie centrale, le niveau de gris au sein de la couche HfO_2 , normalement noir en STEM-BF ou blanc en STEM-ADF, est modifié avec la présence de parties plus sombres en TEM-BF ou plus claires en STEM-ADF. Cette modification s'accompagne d'une diminution d'épaisseur de la couche.

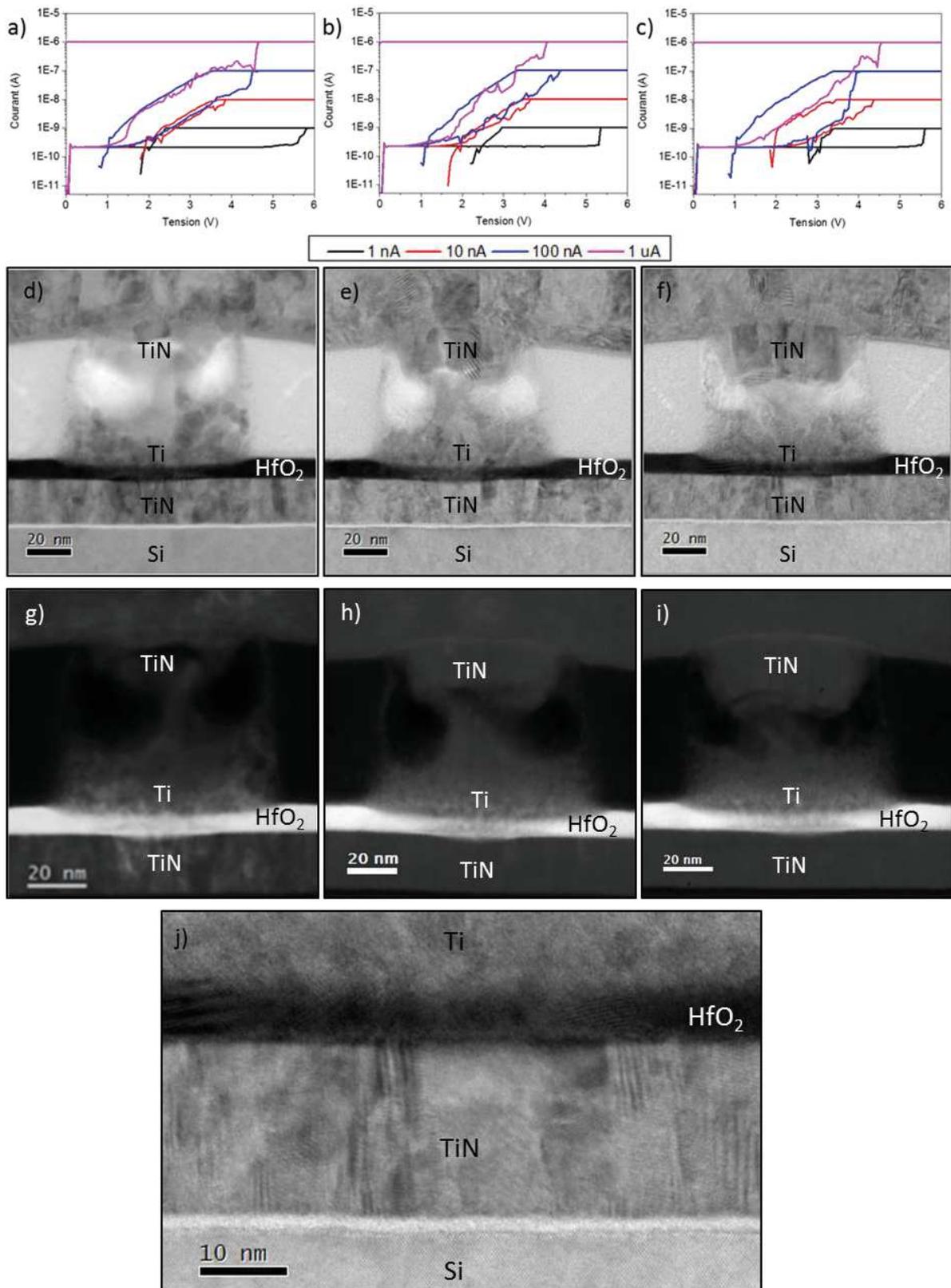


Figure IV-8: a)-c) Caractéristiques $I(V)$ du FORMING progressif de trois mémoires 1R 80 ; Images STEM d-f) BF et g)-i) ADF respectives des mémoires correspondantes après le FORMING progressif ; j) Image STEM-BF illustrant l'état des couches TiN/Si et la réduction d'épaisseur de la couche HfO₂.

L'analyse de l'état de cristallisation de la couche HfO₂ avant et après FORMING a été effectuée avec une expérience de nanodiffraction en mode STEM (Figure IV-9 et Figure IV-10). Comme pour l'imagerie STEM-HAADF ou l'analyse STEM-EELS, une nanosonde (taille 2 nm) est focalisée en chaque point d'une zone imagée et un millier de clichés de diffraction est enregistré en chaque point. Ces clichés sont ensuite analysés par comparaison à des clichés de référence de Si, TiN, Ti et HfO₂ dont les caractéristiques sont présentées dans le (expérience/traitement : N. Bernier à partir du script CEA de J-L. Rouvière).

Couches	Systèmes cristallins	Groupes d'espace
Si	Cubique	Fd $\bar{3}m$; a=0,5429 nm
TiN	Cubique	Fm $\bar{3}m$; a=0,4244 nm
Ti	Hexagonal	P6 ₃ /mmc ; a=0,295 nm et c=0,4682 nm
HfO ₂	Monoclinique	P12 ₁ /c1 ; a=0,51501 nm, b=0,51852 et c=0,53418 nm

Tableau IV-1 : Descriptions des structures de référence utilisées pour l'étude de l'état de cristallisation des différentes couches de l'empilement mémoire.

Cette analyse permet de produire des cartographies dont les cartographies « index » et « phase ». La première rend compte de la qualité de la comparaison et la seconde rend compte de la nature de la phase reconnue. La Figure IV-9 regroupe ces types d'image ainsi que les clichés de nanodiffraction en différents points de la couche HfO₂ avant FORMING. Dans l'état de référence, la couche HfO₂ est cristallisée avec, en certains endroits, de gros grains qui s'étendent sur toute la hauteur de la couche et latéralement sur 10-20 nm (zones blanches dans l'image index). La signature de ces grains dans les clichés de nanodiffraction est un diagramme de taches associées à une projection cristallographique particulière. Ces grains n'occupent pas toute l'épaisseur de la lame TEM (environ 60 nm). Les clichés de nanodiffraction indiquent la présence d'autres grains étendus (autres taches de diffraction moins bien définies et isolées, clichés 1 et 6) ou de grains de taille beaucoup plus petite, typiquement quelques nm (taches de diffraction regroupées en anneaux, clichés 2 et 4). En d'autres endroits, seule la signature de grains de petite taille est observée (clichés 3 et 5). Cet état de cristallisation est le même en dehors et sous l'électrode supérieure. Dans l'état de FORMING, la cartographie index indique une bonne qualité de l'indexation pour les grains dans la couche HfO₂ sous l'électrode supérieure et au voisinage immédiat (Figure IV-10). La signature dans les clichés de nanodiffraction montre que la taille des grains est globalement plus petite que celle des grains avant FORMING, notamment la taille

latérale et en profondeur. Les clichés de nanodiffraction sont constitués de taches de diffraction dispersées et/ou regroupées en anneaux qui traduisent la superposition de plusieurs grains. Cette étude a été menée ponctuellement et devra être davantage développée. Elle apporte une information importante sur la taille des grains mais surtout sur la configuration des joints grains (projection 2D) qui, comme nous l'avons vu aux chapitres I et II, sont des chemins de fuite du courant sous-stœchiométriques en oxygène [McKenna 2014]. Après FORMING, ces joints de grains sont plutôt verticaux, traversant depuis l'électrode supérieure jusqu'à l'électrode inférieure. Cette configuration est favorable à la commutation de la mémoire.

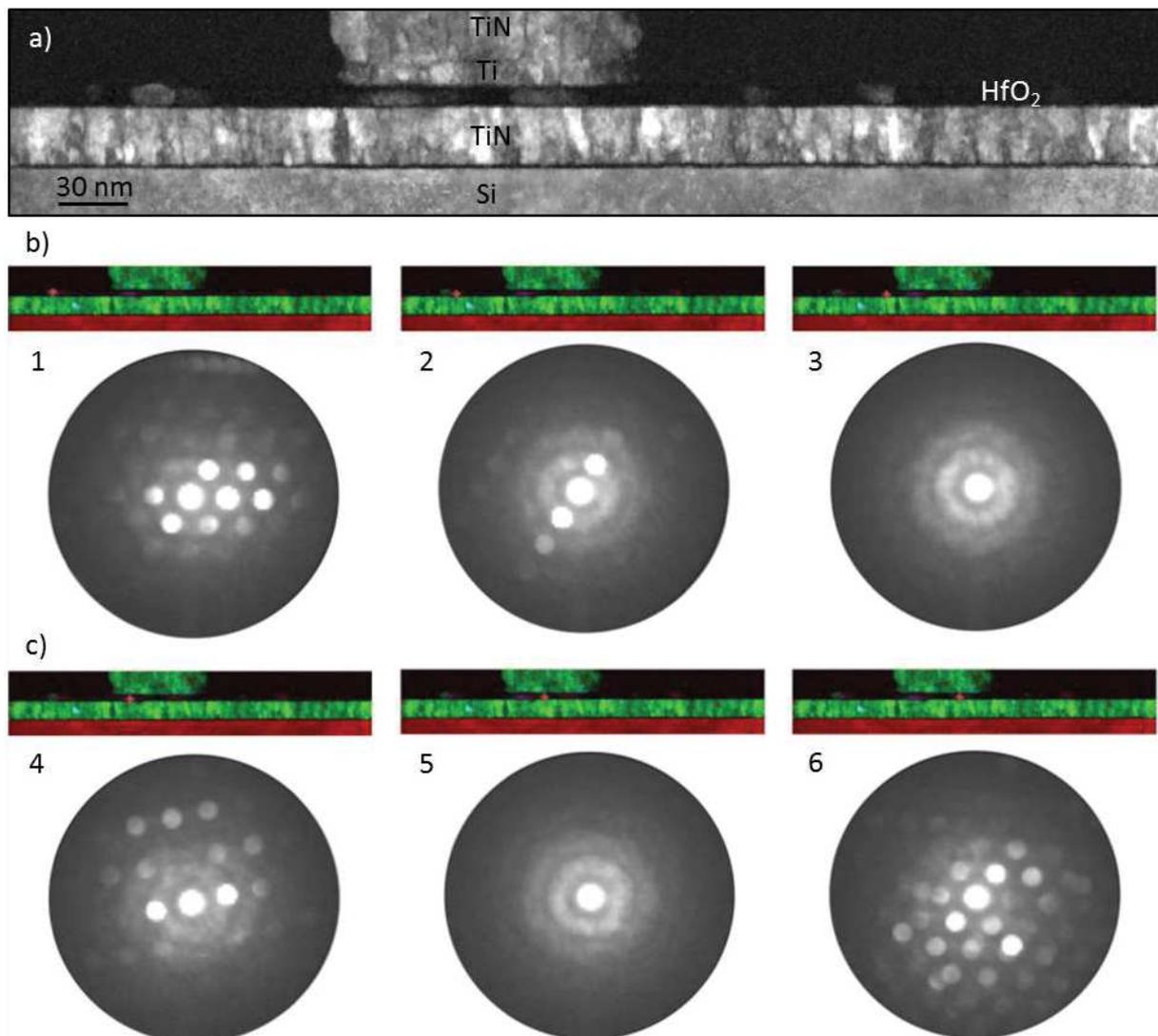


Figure IV-9: a) Cartographies index d'une mémoire 1R 150 dans l'état de référence. Cartographies de phase (avec en rouge le Si, en violet HfO₂ et en vert le TiN) et clichés de diffraction de la couche HfO₂ de la mémoire 1R 150 dans l'état de référence : b) hors électrode et c) sous électrode. Les clichés de diffraction ont été obtenus à partir des positions indiquées par une croix rouge sur les cartographies de phase.

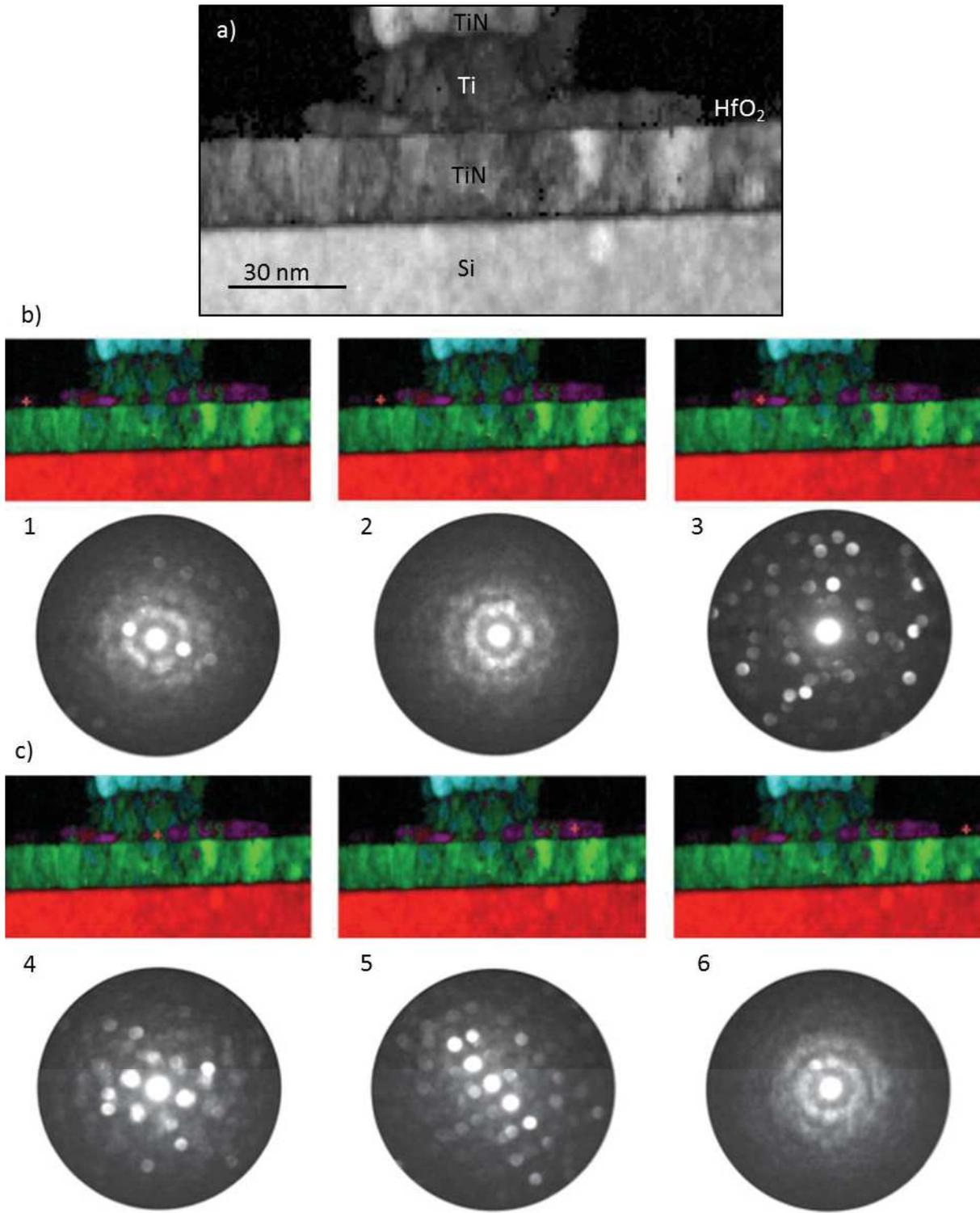


Figure IV-10: a) Cartographies index d'une mémoire 1R 80 après FORMING. Cartographies de phase (avec en rouge le Si, en violet HfO₂ et en vert le TiN) et clichés de diffraction de la couche HfO₂ de la mémoire 1R 80 après FORMING b)-c). Les clichés de diffraction ont été obtenus à partir des positions indiquées par une croix rouge sur les cartographies de phase.

IV-E-1-a) Cartographie STEM-EELS de l'électrode supérieure après FORMING

Les modifications morphologiques et structurales des cellules 1R 80 après FORMING s'accompagnent de modifications chimiques, notamment au niveau de l'électrode supérieure. Les résultats de l'étude STEM-EELS réalisée sur la mémoire 1R 80 présentée à la Figure IV-7 f), à priori la moins impactée par l'opération de FORMING, sont montrés à la Figure IV-11. Les cartographies N, Ti et O de l'empilement révèlent une modification importante de la distribution des éléments. L'électrode supérieure, initialement définie par un empilement de deux couches distinctes TiN (50 nm)/Ti (10 nm) est maintenant constituée d'une première couche d'épaisseur environ 40 nm surmontée d'une partie de la couche de TiN non consommée par la fusion (15 nm environ). Cette première couche contient les éléments N et O en plus du Ti. La fusion/explosion a conduit à une destruction partielle de la couche supérieure de TiN et une redistribution des éléments présents dans les couches initiales (TiN/TiO_x) ainsi que dans les oxydes présents sur flancs de ces couches (TiO_y, TiO_xN_y). Des modifications importantes apparaissent aussi au niveau de la couche de HfO₂.

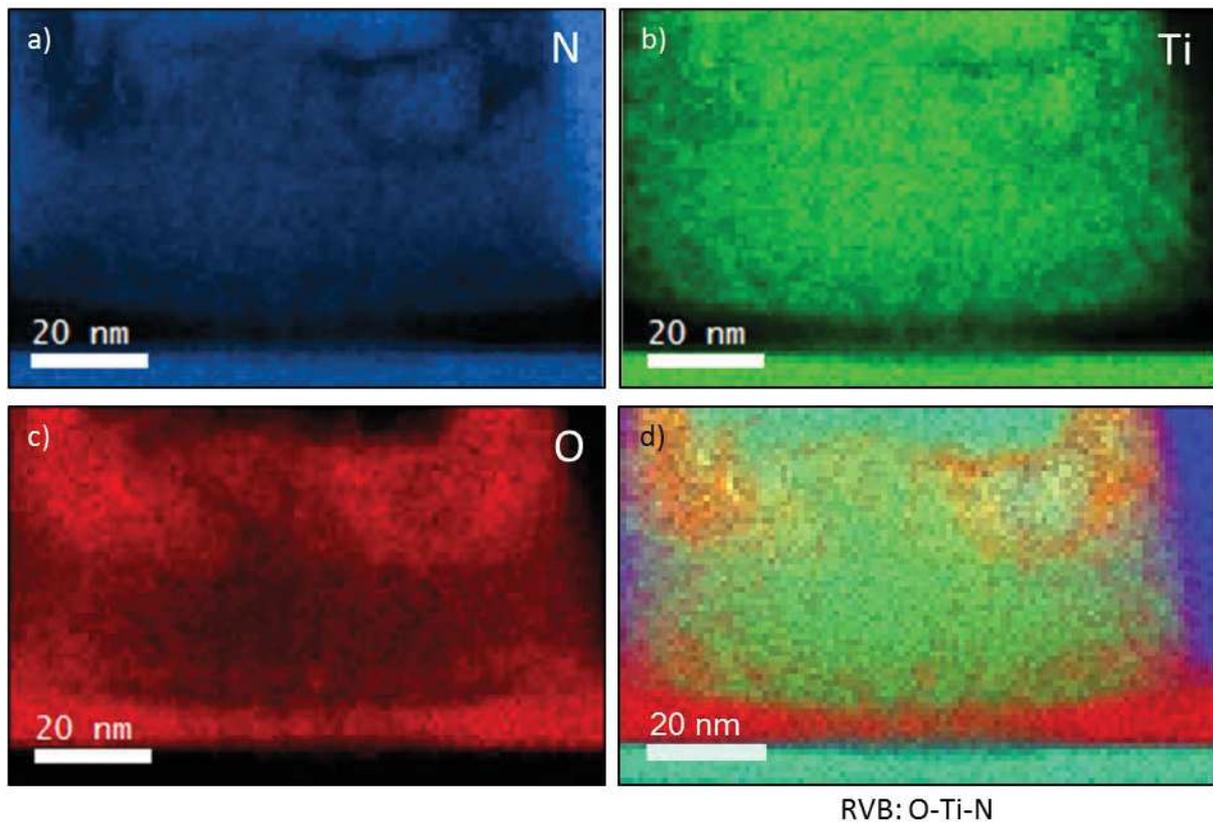


Figure IV-11: Cartographies élémentaires de la mémoire après FORMING : a) de l'azote, b) du titane et c) de l'oxygène ; d) image RVB correspondante construite à partir des cartographies EELS a)-c).

IV-E-1-b) Cartographie STEM-EELS au voisinage de l'oxyde d'hafnium après FORMING

Une étude STEM-EELS plus localisée autour de la couche de HfO_2 , intégrant l'élément Hf et avec un signal EELS plus intense pour réaliser une analyse élémentaire plus confortable a été réalisée (Figure IV-12). Comme cela a été observé sur les images STEM-BF et HAADF, la cartographie O montre que l'épaisseur de la couche HfO_2 est réduite dans la région placée sous l'électrode supérieure. En effet, si l'on se base sur l'épaisseur initiale de la couche de HfO_2 (délimitée par des lignes en pointillés sur les cartographies), on se rend compte que sa partie supérieure (sur environ 1/3 de l'épaisseur initiale) et sa partie inférieure (sur environ 1/6 de l'épaisseur initiale) sont chimiquement modifiées. Dans la partie supérieure, O mais aussi Hf sont beaucoup moins présents que dans la couche HfO_2 intacte. En revanche, N et Ti y sont présents. Dans la partie inférieure, O est déficitaire mais pas Hf, et N et Ti sont aussi présents. Hf dépasse la frontière initiale de l'interface HfO_2/TiN et cela surtout au centre de l'empilement. Entre les deux interfaces modifiées apparaissent des zones en forme de canaux traversant perpendiculairement la couche. Dans ces canaux, déficients O, Ti et N sont présents.

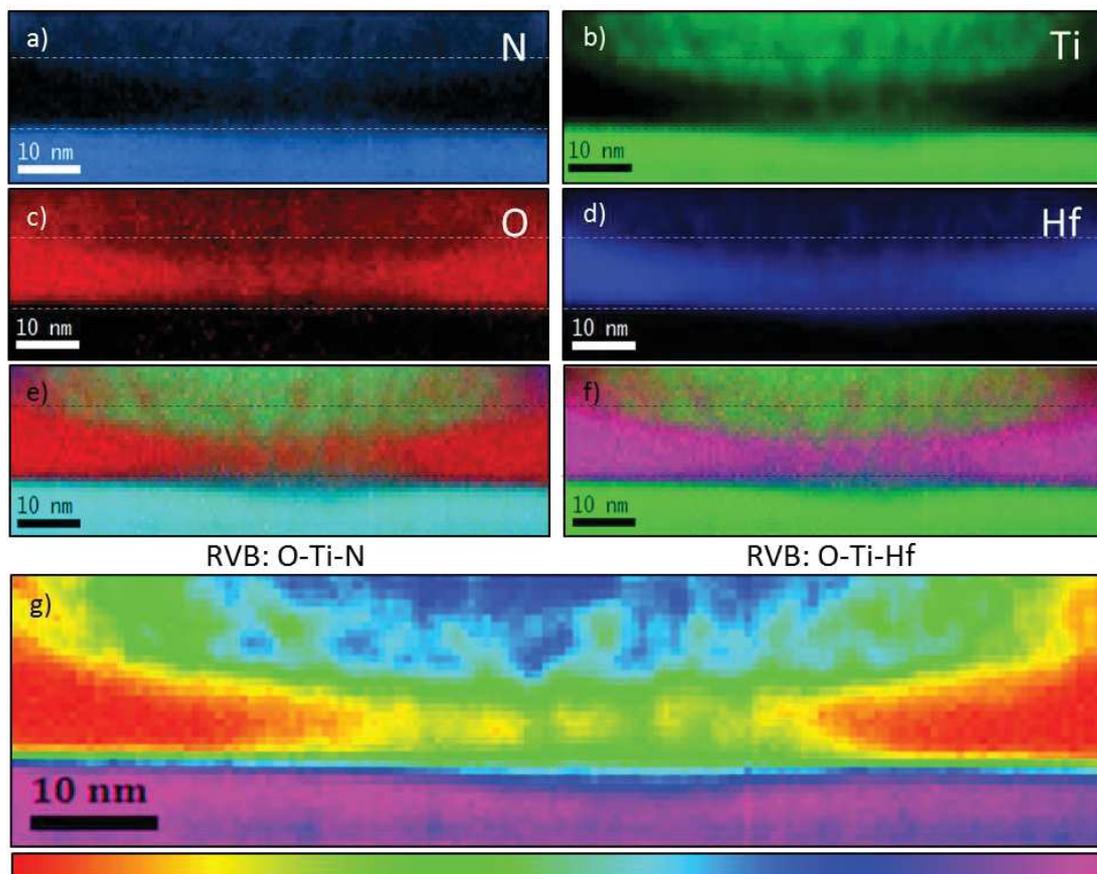


Figure IV-12: Cartographies EELS autour de la couche HfO_2 de la mémoire après FORMING : a) de l'azote, b) du titane, c) de l'oxygène et d) de l'hafnium. e) et f) images RVB correspondantes, construites à partir des cartographies EELS a-b-c) et b-c-d), respectivement ; g) Cartographie EELS du titane dans laquelle la répartition de l'élément est représentée par une échelle de couleurs arc-en-ciel.

Les profils élémentaires perpendiculaires aux couches de l'empilement et obtenus à partir de positions particulières choisies sur la cartographie du Ti sont présentés à la Figure IV-13. A titre de référence pour HfO_2 et l'électrode inférieure en TiN, deux profils ont été pris aux extrémités gauche et droite de l'empilement à la limite de la zone de l'électrode supérieure (profil 1 et 6). On y retrouve la stœchiométrie des deux couches (utilisée pour calibrer en intensité les profils, chapitre II) et ces couches forment une interface HfO_2/TiN relativement abrupte. Lorsqu'on se déplace vers la partie centrale de l'empilement, dans la zone où des canaux sont imagés sur la cartographie du Ti (notés canal 1 et canal 2), on se rend compte que le profil de l'O est plus étroit avec un maximum décalé vers le bas de la couche et aussi moins intense que celui observé dans HfO_2 hors électrode. Ceci résulte de la diffusion du titane et de l'azote de l'électrode supérieure au sein de la couche HfO_2 qui est particulièrement marquée près de l'interface $\text{HfO}_2/\text{électrode}$ supérieure sur environ 4 nm. Réciproquement, les profils de Hf et de O s'étendent dans l'électrode supérieure au moins sur une dizaine de nm (limite de la zone explorée en EELS). Par ailleurs, l'interface HfO_2/TiN n'est plus abrupte pour Hf qui semble avoir aussi diffusé vers la couche de TiN inférieure sur quelques nanomètres.

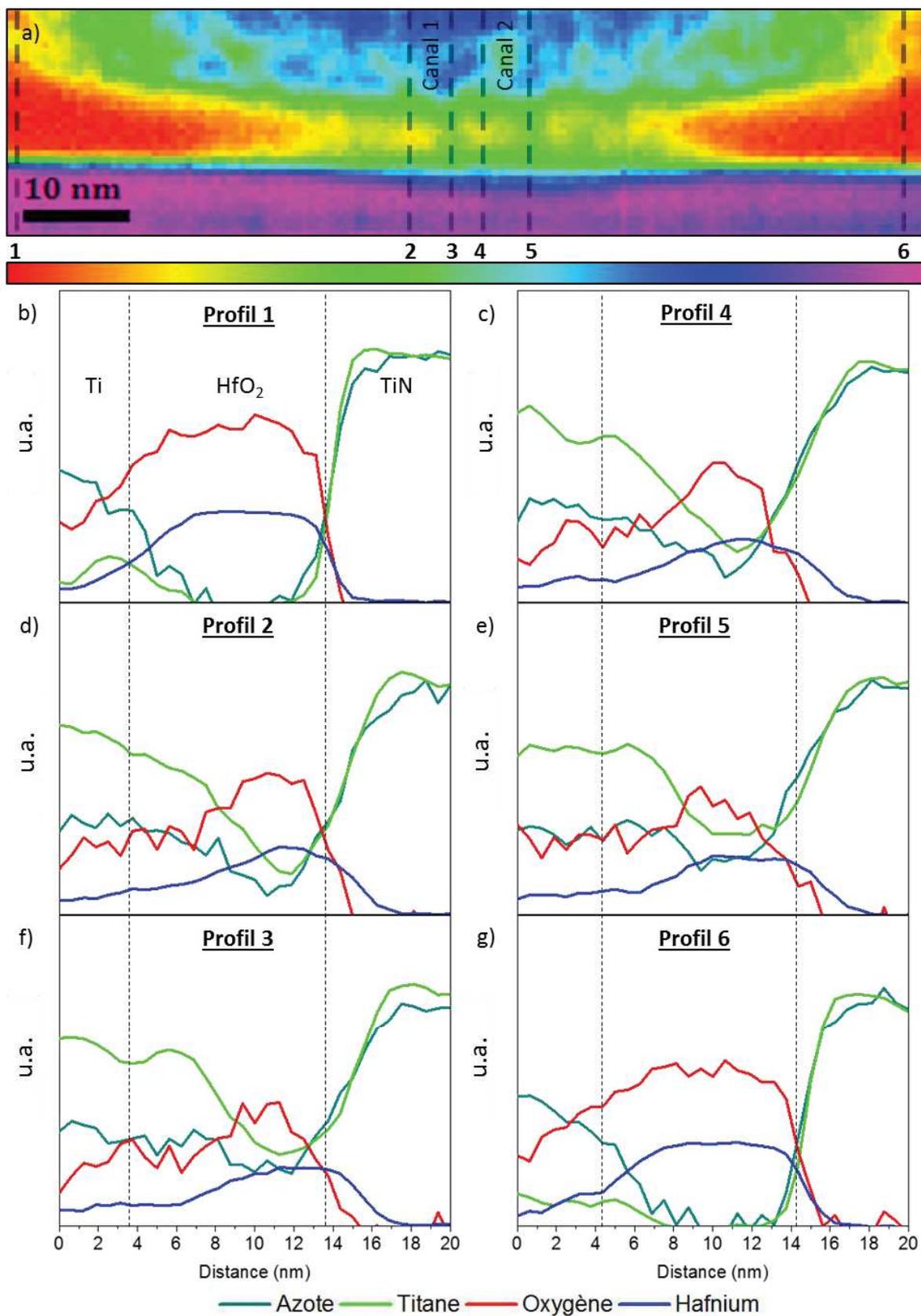


Figure IV-13: a) Cartographie EELS du titane (couleurs arc-en-ciel) de la mémoire 1R 80 après FORMING où sont indiquées les positions des profils extraits b)-g). Les profils 1 et 6 sont extraits aux extrémités de la mémoire, 3 et 5 dans les canaux, 2 à gauche du canal 1 et 4 entre les canaux 1 et 2.

Les profils élémentaires parallèles aux couches de l'empilement permettent de compléter l'analyse de la répartition des éléments dans les différentes couches (Figure IV-14). Quatre positions remarquables sont représentées : l'électrode supérieure juste au-dessus de HfO_2 , la couche HfO_2 et l'interface HfO_2/TiN .

Comme nous l'avons vu précédemment, l'électrode supérieure (profil 1, pris environ 10 nm au-dessus de la couche HfO_2) contient Ti, N et O. N varie très localement (à l'échelle du nm) en phase avec le titane avec une stœchiométrie moyenne au centre de la couche (mesurée sur 30 nm latéralement) de $\text{Ti/N}=1,9$. L'oxygène varie globalement en opposition de phase avec Ti et N dans un rapport avec le Ti (Ti/O) d'environ 3. Enfin, l'hafnium est aussi présent dans cette couche, dans une moindre proportion ($\text{Ti/Hf} = 12$) et avec une stœchiométrie par rapport à O deux fois plus petite que dans HfO_2 ($\text{O/Hf}=4$). A la position de l'interface électrode supérieure/ HfO_2 (profil 2), les profils de Ti, N, O et Hf présentent des modulations, notamment très marquées pour les positions 21 et 45 nm où clairement les minimas de Ti correspondent aux maximas de Hf et O (en phase). On peut penser que l'organisation chimique est ici à l'échelle nanométrique avec des nanodomains (quelques nm) de composition TiN_x ($x=0,5$) et HfO_y .

Cette organisation semble perdurer au sein de la couche HfO_2 où Ti et N sont toujours présents évoluant en phase et en opposition de phase avec O et Hf. Les modulations de O et Hf sont moins visibles dans ce cas que celles de Ti et N. Cela peut s'expliquer car ici Ti et N sont en minorité par rapport à O et Hf et de fait induisent une faible modulation sur les profils de O et Hf.

Leurs profils de concentration au sein de cette couche (profil 3) ont une distribution en forme de gaussienne (cloche), centrée par rapport au point mémoire, et qui s'étend latéralement sur environ 45 nm. Des oscillations apparaissent dans ces profils en opposition de phase avec les oscillations observées pour O et Hf. On peut noter en particulier les maximas de Ti et N aux positions 41 et 48 nm qui correspondent aux minimas de O et Hf. Ce sont les positions des canaux 1 et 2 repérés sur la Figure IV-13 a).

Le profil obtenu juste en dessous de l'interface HfO_2/TiN (profil 4) montre bien la présence de Hf dans la couche de TiN avec un profil gaussien et la surstœchiométrie en Ti par rapport à l'azote déjà observée au sein de la couche HfO_2 .

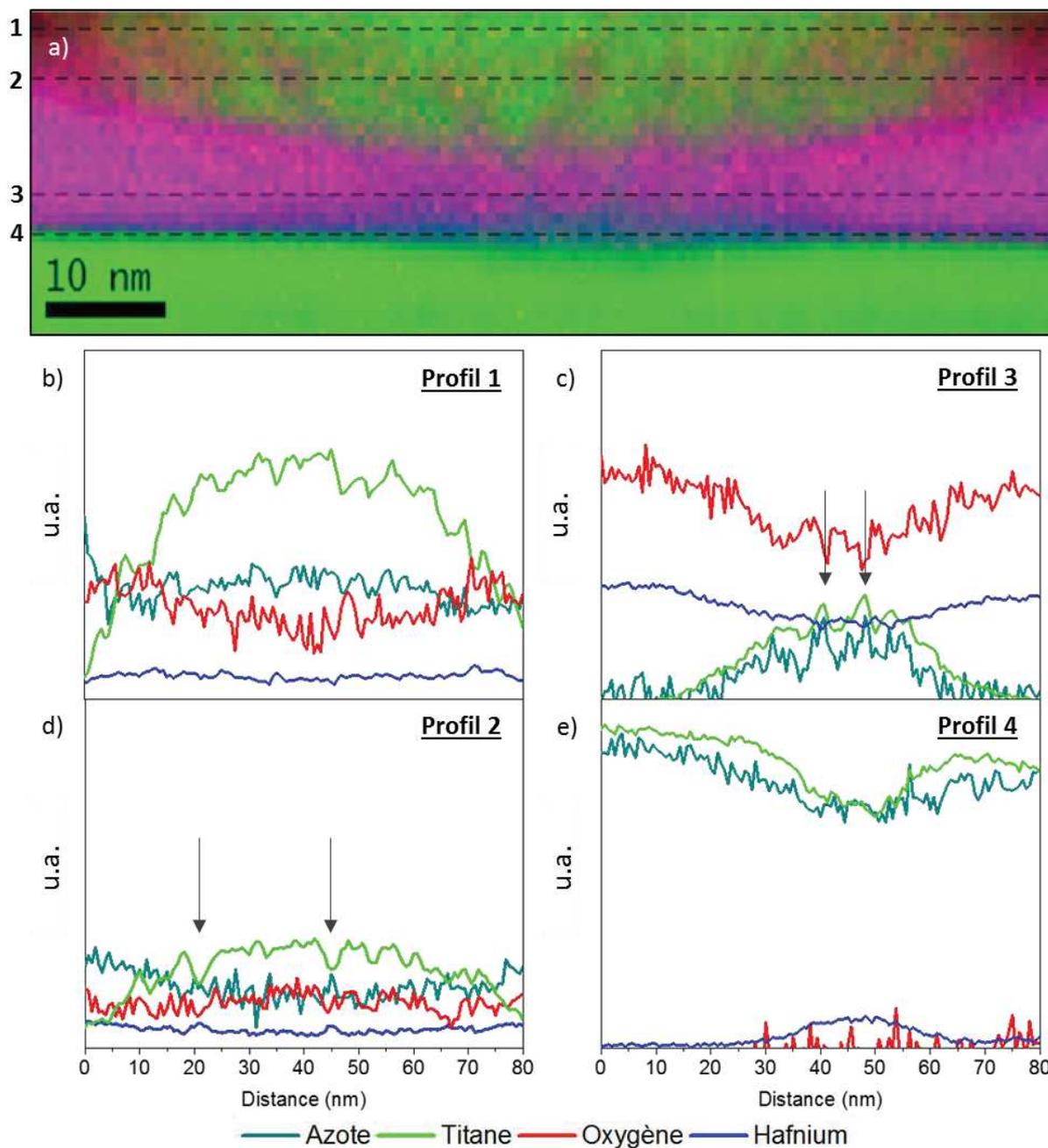


Figure IV-14: a) Image RVB O-Ti-Hf de la mémoire 1R 80 post-FORMING où sont indiquées les positions des profils EELS extraits b)-d). Les profils 1 et 2 sont extraits dans la couche de Ti, le 3 dans HfO₂ et le 4 sous l'interface HfO₂/TiN.

IV-E-1-c) Bilan et discussion sur l'étude de l'opération de FORMING

Quatre signatures chimiques remarquables sont à souligner à partir de l'ensemble des résultats obtenus après analyse de l'état FORMING :

- la migration de Ti, N et Hf jusqu'à l'électrode inférieure mais aussi la migration sur plusieurs nanomètres de Hf et O dans l'électrode supérieure ;

- les profils de concentration, parallèles aux couches, de Ti et N au sein de HfO_2 ainsi que de Hf sous l'interface HfO_2 /électrode inférieure ont la forme d'une gaussienne (centrée sur l'axe du point mémoire et s'étendant seulement sur la moitié de la taille du point mémoire) ;
- les profils transversaux d'oxygène dans la couche HfO_2 de forme triangulaire signent un état déficient en oxygène du côté de l'électrode inférieure accompagné d'une zone riche en Hf à l'interface entre les canaux et l'électrode inférieure et dans l'électrode inférieure.
- les cartographies de Ti et N au sein de la couche HfO_2 font apparaître des zones de surconcentration en Ti/N (TiN_x , $x < 1$) et de sous-concentration en O/Hf (HfO_y) sous la forme de canaux traversant la couche d'oxyde de part en part, joignant ainsi les électrodes ;

Sur la base de ces observations, on peut raisonnablement penser que la connexion entre les deux électrodes, permettant le passage du courant et l'obtention de l'état LRS, est le résultat de la formation de zones conductrices, riches en métal, de TiN_x ($x < 1$) au sein de HfO_2 et de la présence de HfO_y ($y \ll 1$) à l'interface HfO_2/TiN électrode inférieure.

Nous avons essayé de comprendre quelles sont les étapes qui ont conduit à cet état final des cellules 1R 80 après FORMING progressif sachant que dans cette procédure plusieurs FORMING intermédiaires ont eu lieu.

Tout d'abord, les changements importants de morphologie et de composition chimique observés après l'étape finale du FORMING laisse penser que le phénomène de fusion/implosion bien mis en évidence pour le point mémoire 1R 50 a eu lieu aussi pour le point mémoire 1R 80 mais dans une moindre mesure. La diffusion cohérente du titane et de l'azote ainsi que celle de l'hafnium avec l'oxygène sur plusieurs nanomètres ne peuvent pas être que le résultat de l'effet d'un champ électrique. L'électromigration sous l'effet du champ électrique appliqué a très certainement été accompagnée par une élévation importante de température qui a activé le déplacement étendu et collectif des atomes (Ti/N, Hf/O) et a conduit au mixage chimique observé. Un échauffement très localisé vers le centre de la cellule pourrait aussi expliquer les profils de concentration en forme de gaussienne. Quelle serait la source de cet échauffement important ?

Nous essayons de l'expliquer en nous appuyant sur les modèles de Govoreanu *et al.* [Govoreanu 2013] et de Pey *et al.* [Pey 2016, Pey 2013, Wu 2013, Wu 2015]. Govoreanu *et al.* ont rendu compte des rôles respectifs joués par le champ électrique et la température sur les mécanismes de commutation ON et OFF dans des cellules Hf/ HfO_2 , très similaire à notre cellule Ti/ HfO_2 . Govoreanu montre avec son modèle numérique électrothermique que la température et le champ électrique apparaissent comme des forces motrices complémentaires pour l'initiation du RESET et du SET (FORMING), respectivement. L'opération de SET (FORMING), initiée par le champ électrique, conduit à la formation d'un filament conducteur au sein duquel un échauffement important s'opère une fois formé. Lors de l'opération de RESET, cette température très élevée contribue à la dissolution du filament, l'effet du champ électrique

reprenant petit à petit le contrôle. Pey *et al.* de leur côté, montrent que le processus de FORMING peut être décomposé en deux étapes selon la valeur du courant de compliance (sur un empilement Ni/HfO₂/SiO_x/n⁺ Si). La première étape est le claquage partiel du diélectrique comme établi dans nombre de modèles. Elle se déroule dans une gamme de courant de 1 à 10 µA. Dans cette gamme, les lacunes d'oxygène sont les défauts physiques responsables de la formation du chemin de percolation. Pour des courants de compliance supérieurs à 10 µA, un autre mécanisme opère où les atomes de métal de l'électrode supérieure migrent le long du chemin riche en lacunes d'oxygène, entraînés par la haute densité de courant et la température.

Dans notre cas, avec la procédure de FORMING progressif, les cellules ont subi plusieurs opérations de FORMING associées à des courants de compliance de plus en plus élevés (du nA au µA, et certainement plus car le courant de compliance n'est pas bien régulé dans une architecture 1R). Pendant ces étapes intermédiaires, lors de la polarisation de l'empilement, l'oxyde d'hafnium est réduit localement en espèces sous-oxydées lorsque le champ électrique atteint une valeur suffisante pour rompre des liaisons Hf-O dans HfO₂. Des ions O²⁻ sont formés et se déplacent dans la direction du champ électrique, vers l'électrode supérieure polarisée positivement. Les phases sous-stœchiométriques formées probablement aux joints de grains de HfO₂ nanocristallisé [McKenna 2014 et références incluses] peuvent participer à la conduction du courant. En augmentant le courant de compliance lors de chaque sous-étape du FORMING, le passage d'un courant dans un chemin conducteur de très petite taille provoque un échauffement local très important [Lombardo 1999] et d'autant plus important que le courant de compliance est élevé. Ainsi, à chaque sous-étape de FORMING, des chemins de conduction ont été créés et parcourus par des courants de plus en plus fort provoquant localement une élévation de température de plus en plus importante jusqu'à atteindre une valeur pour laquelle, au-delà de l'électromigration des espèces chargées, la diffusion des éléments est activée thermiquement en créant des lieux de conduction tels que les interfaces Ti/HfO₂ électrode supérieure, HfO₂/TiN électrode inférieure et les joints de grains dans HfO₂ riches en Ti (TiN_x, x<1) ainsi que l'interface HfO₂/TiN électrode inférieure enrichie en Hf (HfO_y, y<<<1).

Cependant, à l'intérieur de la distribution en cloche du Ti et de N au sein de la couche HfO₂ apparaissent des maxima (minimas de O et Hf) qui correspondent à une variation de composition d'environ +15% du titane par rapport à la valeur moyenne. Sur les cartographies chimiques de Ti et N qui sont des projections de ce qui se passe dans l'épaisseur de la lame TEM, ces maxima correspondent aux lieux où des canaux sont imagés ; par exemple les canaux 1 et 2 repérés sur la cartographie du Ti représentée en mode arc-en-ciel. Sur cette cartographie, on voit aussi, à droite des canaux 1 et 2, deux portions de canaux, l'un partant de l'électrode inférieure et s'arrêtant au milieu de la couche HfO₂ et l'autre, inversement, partant de l'électrode supérieure et s'arrêtant aussi au milieu de la couche HfO₂. Il semblerait donc que dans le volume de la lame TEM existent des lieux privilégiés de surconcentration

qui pourraient être par exemple les joints de grains où le titane avec l'azote aurait pu diffuser. Cette information de volume est difficilement accessible sur des lames TEM d'environ 60 nm d'épaisseur. Une investigation future devrait être mise en place pour répondre à cette interrogation. La taille latérale des canaux est de 2 à 3 nm au centre de la couche HfO₂.

IV-E-2. Etude de l'opération de RESET

L'opération de RESET a été menée sur 5 cellules, 3 avec un FORMING direct (0.1 ou 10 μ A) et 2 avec un FORMING progressif avec une valeur finale de courant de compliance de 10 μ A (Annexe 1). Le RESET n'a cependant été effectif que pour une seule mémoire ayant subi un FORMING progressif. Une chute de courant sur une décade seulement différencie l'état LRS et l'état HRS. Dans tous les autres cas, la chute de courant n'est quasiment pas observée (Figure IV-15 a)). Le RESET a lieu pour une tension négative V_{RESET} de 1,5 V et un courant de 2 mA bien supérieur au courant de compliance (2 décades) (Figure IV-15 b)). Un fort phénomène d'«overshoot» a donc lieu lors du conditionnement malgré le courant de compliance faible et le FORMING progressif. Ce phénomène d'«overshoot» a lieu pour toutes les cellules 1R 80. Ceci corrobore les discussions qui supposent qu'un effet Joule marqué a participé à la formation de l'état des cellules même après FORMING progressif. Comme expliqué précédemment, une cellule programmée avec un courant de compliance de 2 mA fonctionne. Ses performances électriques sont néanmoins réduites par rapport à celles d'une cellule programmée de façon optimale [Azzaz 2016].

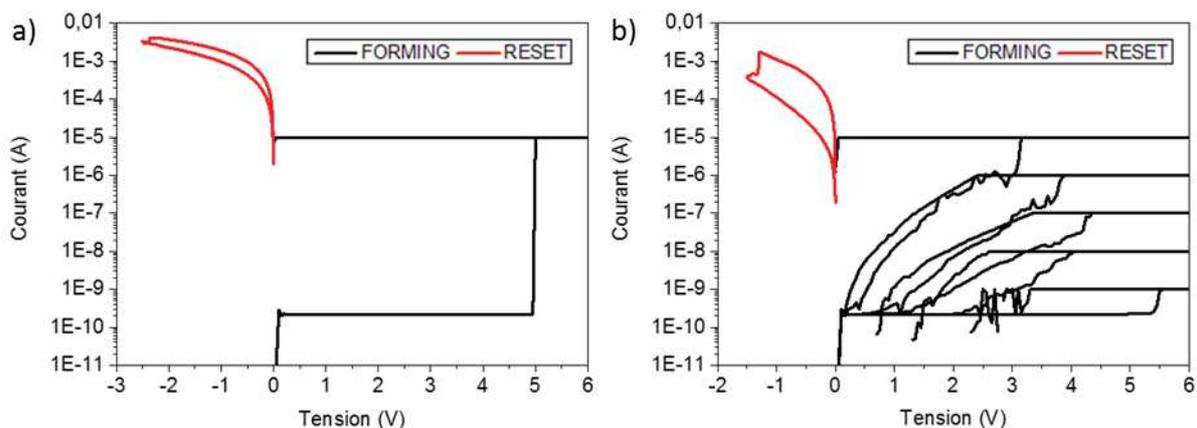


Figure IV-15: Courbes I(V) de l'opération de RESET de la mémoire 1R 80 : a) avec un FORMING direct et b) avec un FORMING progressif.

L'effet de l'opération de RESET sur la morphologie d'une cellule ayant subi un FORMING direct et une cellule ayant subi un FORMING progressif est présenté sur la Figure IV-16.

Les images de la première cellule nous permettent de comprendre pourquoi l'opération de RESET n'a pas été effective. Comme pour les cellules 1R 50 après FORMING, l'électrode supérieure est largement endommagée. Sur l'image HAADF, sensible au numéro atomique, les contrastes laissent penser que tout s'est passé comme si un front de diffusion des éléments de l'électrode supérieure s'était déplacé à travers la couche de HfO_2 jusque dans l'électrode inférieure. La diffusion des éléments a très certainement été activée thermiquement et a atteint un stade où un retour des éléments, nécessaire pour retourner à un état de faible résistance, n'est plus possible.

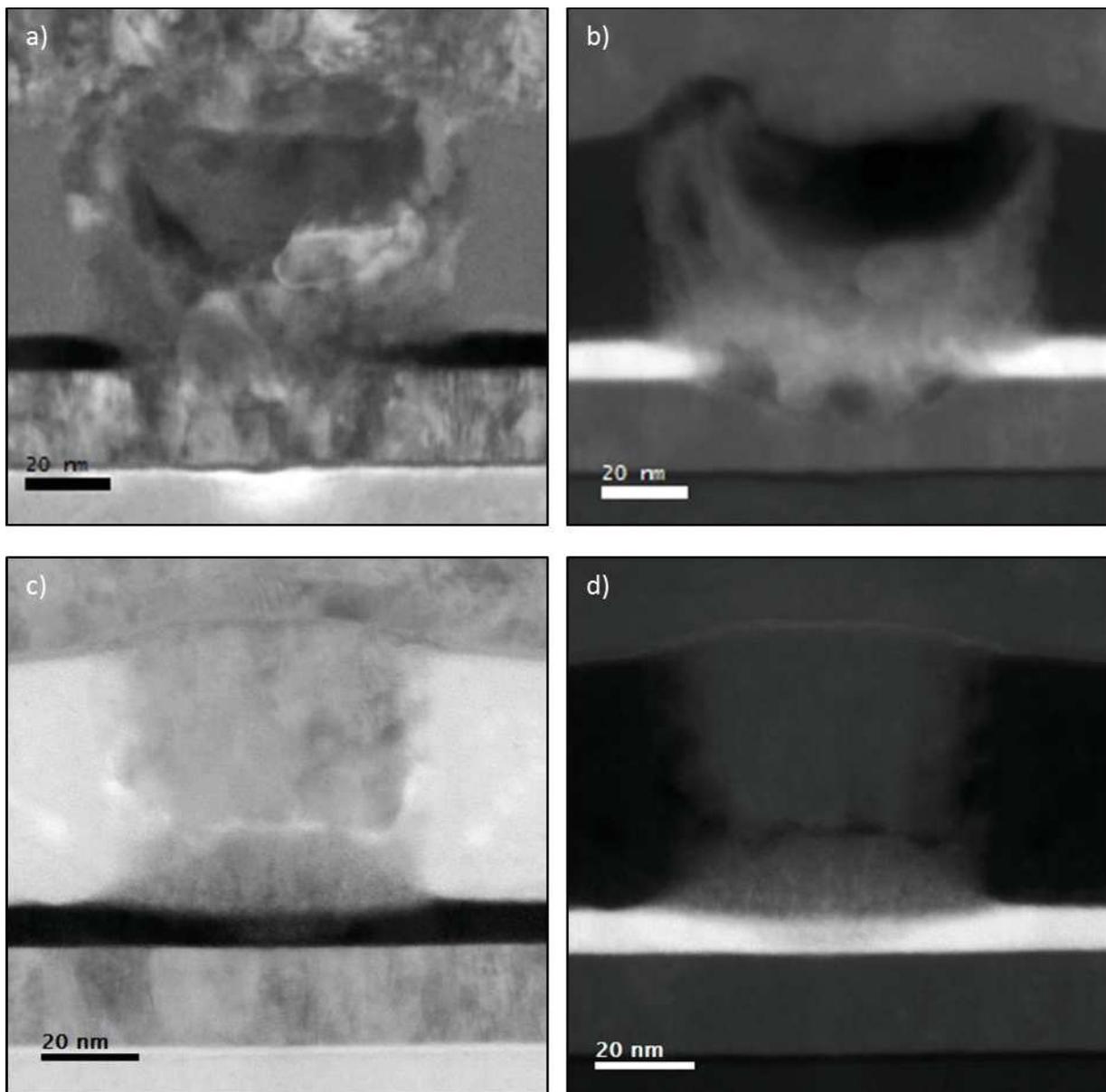


Figure IV-16: Images STEM-BF a)-c) et STEM-HAADF b)-d) de la mémoire post-RESET ayant subi un FORMING direct (en haut) et un FORMING progressif (en bas).

La cellule obtenue après FORMING progressif puis RESET et la cellule étudiée précédemment après FORMING progressif ne sont à priori pas directement comparables car le courant de compliance de

l'étape de FORMING est dix fois plus petit pour la première par rapport à la seconde (1 μA et 10 μA , respectivement). Cependant, le phénomène d'«overshoot» a systématiquement été observé pour toutes les cellules 1R 80, sur les 6 cas de RESET et les 6 autres cas de SET, avec un même courant de RESET de l'ordre du mA (Annexe 1). Dans la suite, nous décrivons donc l'état de RESET par rapport à celui de FORMING. Les images BF et HAADF de la cellule ayant subi un RESET effectif montrent une cellule qui est dans un état assez similaire à celui de la cellule étudiée après l'opération de FORMING avec cependant une électrode supérieure moins endommagée. La couche de TiN de cette électrode est presque intacte bien qu'un courant de 2 mA ait traversé la mémoire. Elle est peu consommée et semble n'avoir des contacts avec la couche de Ti qu'en certains endroits. Comme pour le FORMING, on voit sur l'image HAADF que la couche de titane apparaît constituée de nanograins et que la couche HfO_2 est aussi modifiée en épaisseur et en composition chimique. L'électrode inférieure et le silicium sont intacts. Cependant, l'analyse chimique révèle des différences au niveau de la couche HfO_2 et à ses interfaces.

IV-E-2-a) Cartographie STEM-EELS de l'électrode supérieure post-RESET

Les cartographies (Figure IV-17), au niveau de l'électrode supérieure sont similaires à celles observées pour l'état après FORMING. Bien que l'électrode supérieure soit en meilleur état qu'après FORMING avec une couche TiN quasiment conservée, nous observons à nouveau une région hétérogène chimiquement au-dessus de la couche de HfO_2 . Celle-ci s'étend jusqu'à la couche de TiN et est constituée de domaines nanométriques où l'azote, le titane et l'oxygène coexistent.

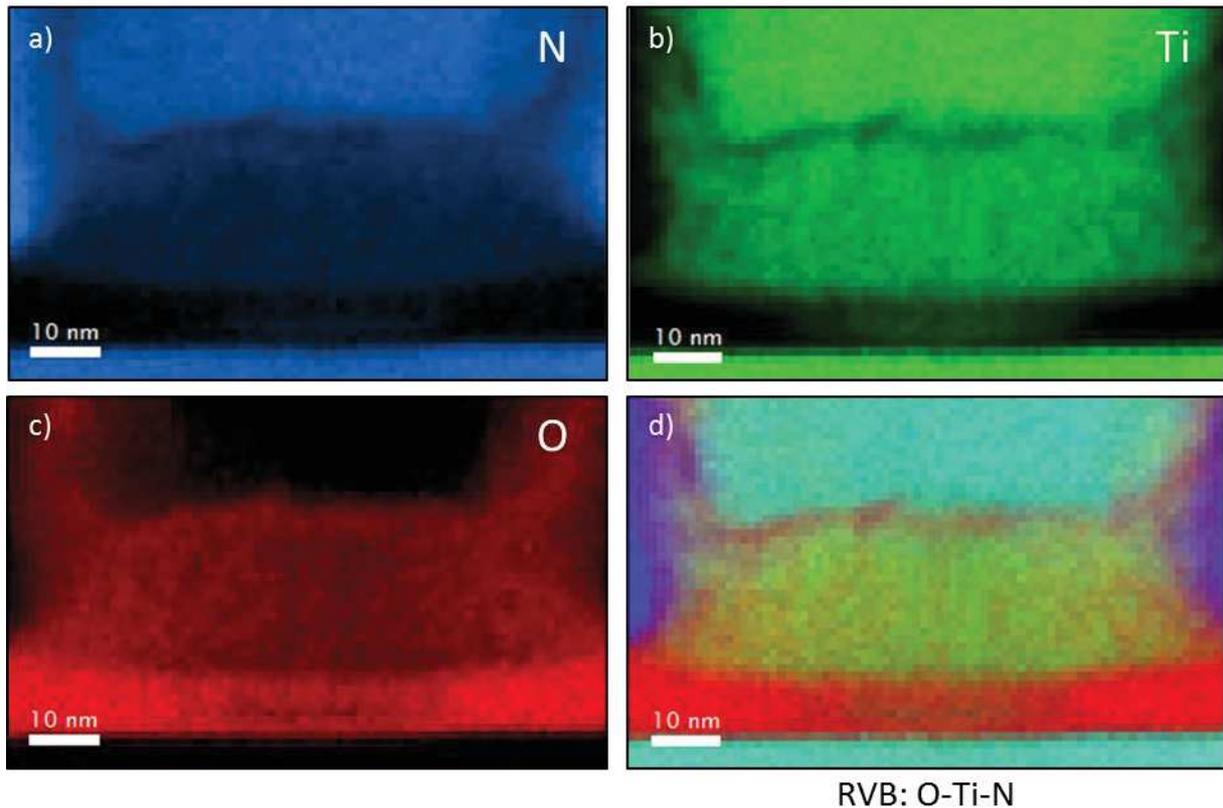


Figure IV-17: Cartographies élémentaires de la mémoire post-RESET : a) de l'azote, b) du titane et c) de l'oxygène ; d) image RVB correspondante construite à partir des cartographies EELS a)-c).

IV-E-2-b) Etude STEM-EELS locale autour de l'oxyde d'hafnium post-RESET

De la même façon que pour l'étude après l'étape de FORMING, une étude STEM-EELS plus localisée autour de la couche de HfO_2 , intégrant l'élément Hf et avec un signal EELS plus intense pour réaliser une analyse élémentaire plus confortable, a été réalisée. Les cartographies des éléments N, Ti, O et Hf sont regroupées à la Figure IV-18.

Nous allons commenter ces cartographies en relevant les différences par rapport aux cartographies obtenues pour la cellule après FORMING. Par rapport à la situation dans l'état initial, l'épaisseur de la couche HfO_2 , repérée à partir des cartographies oxygène et hafnium, n'est diminuée que du côté de l'interface avec l'électrode supérieure. A cet endroit, Ti et N sont présents là où O et Hf font défaut. Ti et N sont aussi présents dans la couche HfO_2 avec une concentration plus élevée dans sa partie centrale, formant une barre horizontale contrairement au cas du FORMING où les zones de surconcentration en Ti et N avaient la forme de canaux transversaux. Dans les deux cas, la région de HfO_2 où Ti et N sont présents s'étend sur une quarantaine de nanomètres. L'interface de HfO_2 avec l'électrode inférieure dans le cas du RESET ne semble pas modifiée contrairement à celle après FORMING.

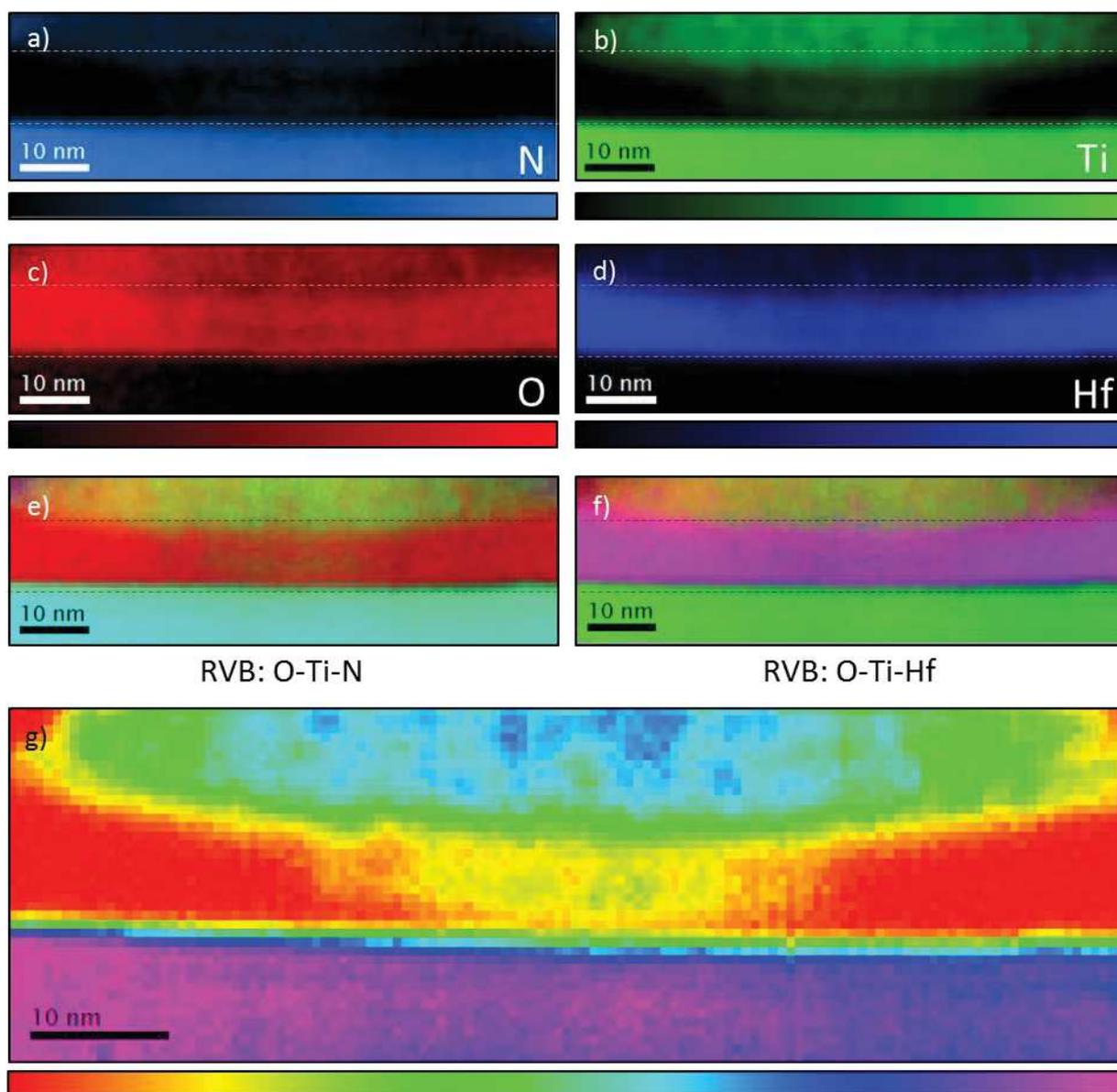


Figure IV-18: Cartographies EELS autour de la couche HfO_2 de la mémoire post-FORMING : a) de l'azote, b) du titane, c) de l'oxygène et d) de l'hafnium. e) et f) images RVB correspondantes, construites à partir des cartographies EELS a)-c) et b)-d), respectivement ; g) Cartographie EELS du titane dans laquelle la répartition de l'élément est représentée par une échelle de couleurs arc-en-ciel.

Les deux profils transversaux de la Figure IV-19 le confirment, l'interface HfO_2/TiN n'est pas modifiée entre les positions hors et sous l'électrode supérieure. Les profils de l'oxygène et de l'hafnium au milieu de la couche HfO_2 , bien que plus étroits, gardent une forme rectangulaire comme dans HfO_2 hors électrode, ce qui n'était pas le cas du profil oxygène après FORMING qui était plus étroit et de forme plus triangulaire. L'interdiffusion de Hf et O avec Ti et N est marquée du côté de l'interface HfO_2 /électrode supérieure. En allant vers l'électrode inférieure, les profils de Ti et N, en phase mais avec une stœchiométrie plus riche en titane, présentent un maximum relatif vers le premier tiers de

la couche HfO_2 côté électrode inférieure suivi d'un puits avant de retrouver la stœchiométrie TiN de l'électrode inférieure.

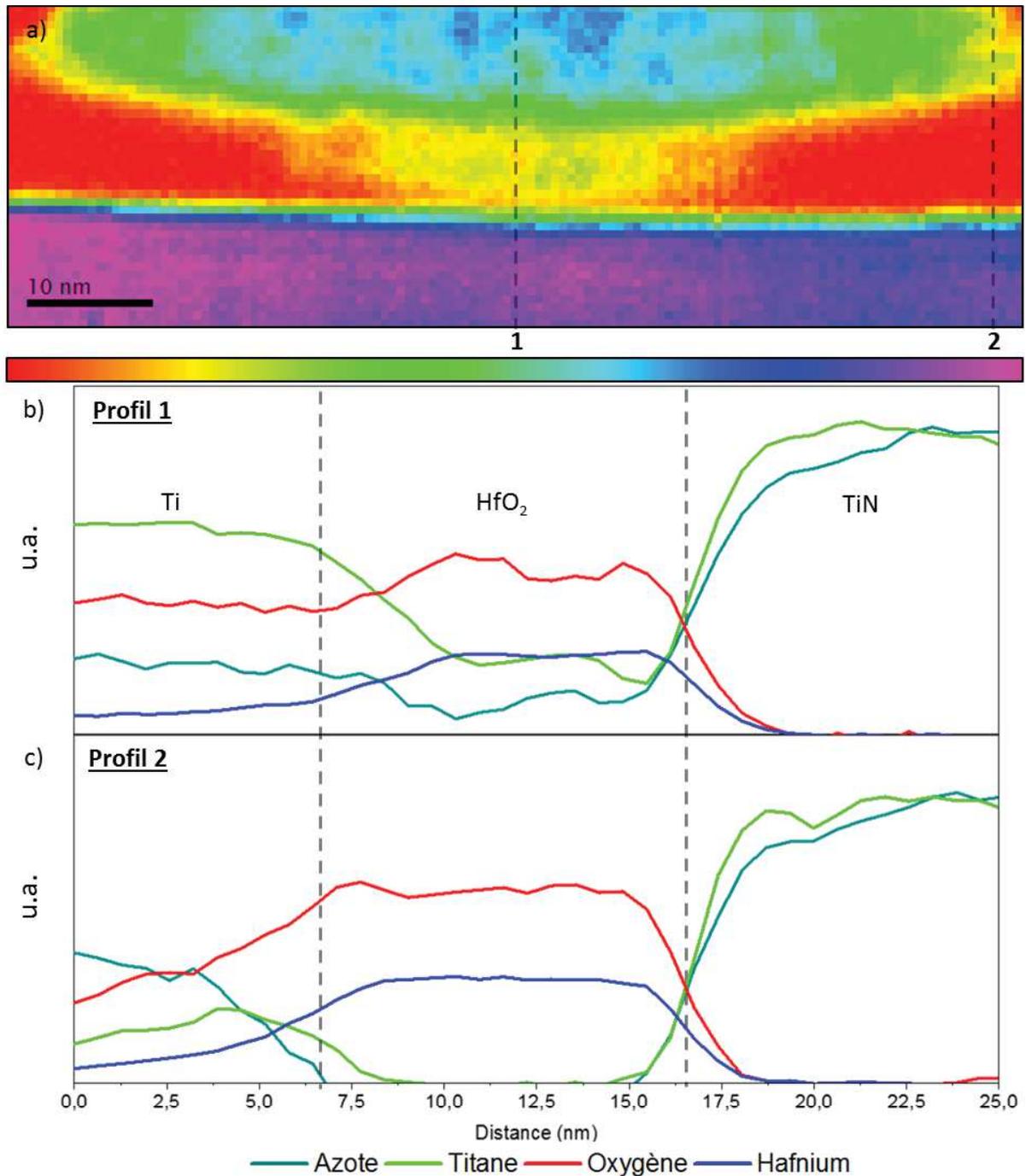


Figure IV-19: a) Cartographie du titane arc-en-ciel de la mémoire 1R 80 post-RESET où sont indiquées les positions des profils verticaux extraits b)-c). Le profil 1 est extrait au centre et le 2 sur la droite de la mémoire.

Pour compléter l'analyse plus quantitative des cartographies, 4 profils horizontaux ont été tracés et reportés à la Figure IV-20. Ils ont été obtenus pour différentes positions dans la couche HfO_2 et à l'interface HfO_2 /électrode inférieure. Dans la couche HfO_2 , les corrélations entre profils Ti/N et O/Hf à l'échelle nanométrique ne sont plus visibles comme dans l'étude du cas après FORMING. On observe

seulement la corrélation négative globale entre les profils Ti/N et O/Hf. Par ailleurs, la largeur des profils Ti/N décroît de 50 à 30 nm environ lorsqu'on se déplace vers l'électrode inférieure. Enfin, à l'interface HfO₂/électrode inférieure ne présente pas de sous stœchiométrie en O comme c'était le cas après le FORMING.

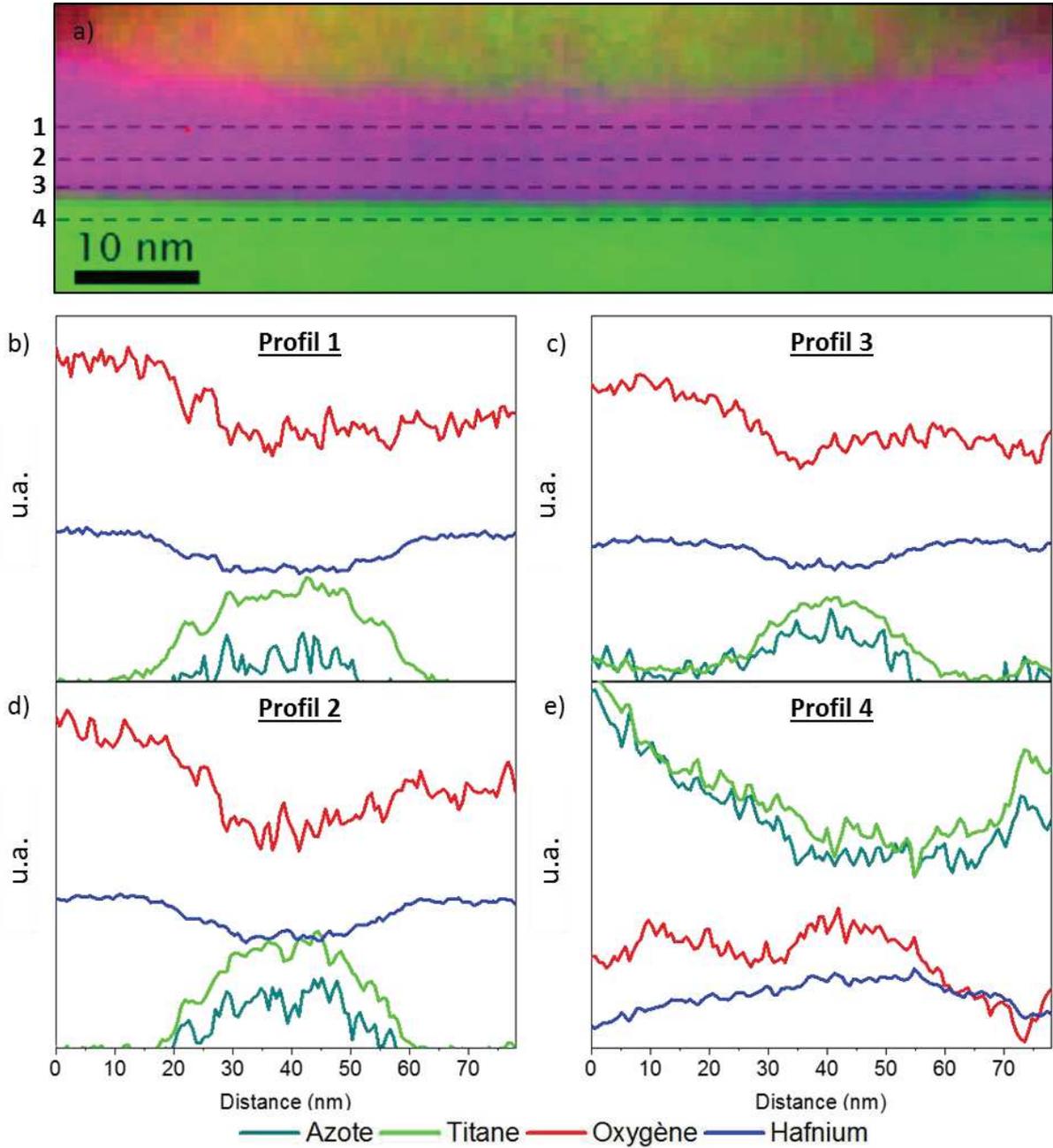


Figure IV-20: a) Image RVB O-Ti-Hf de la mémoire 1R 80 post-RESET où sont indiquées les positions des profils horizontaux extraits b)-e). Les profils 1 à 4 sont extraits dans la couche HfO₂.

IV-E-2-c) Bilan et discussion sur l'étude de l'opération de RESET

Quatre signatures remarquables sont à souligner à partir de l'ensemble des résultats obtenus après l'analyse de l'état RESET :

- la migration de Ti, N et Hf jusqu'à l'électrode inférieure mais aussi la migration sur plusieurs nanomètres de Hf et O dans l'électrode supérieure ;
- les profils de concentration de Ti et N au sein de HfO_2 , parallèles aux couches, ont la forme d'une gaussienne (centrée sur l'axe du point mémoire) dont la largeur décroît lorsqu'on se rapproche de l'électrode inférieure ;
- les profils transversaux d'oxygène dans la couche HfO_2 , de forme plutôt rectangulaire, signent un état d'oxygénation peu perturbé dans la couche ;
- les cartographies de Ti et N au sein de la couche HfO_2 font apparaître une zone de surconcentration en Ti/N (TiN_x , $x < 1$) et de sous-concentration en O/Hf (HfO_2) sous la forme d'un bourrelet parallèle aux couches ; cette barre est séparée de l'électrode inférieure par une zone de sous-concentration en Ti/N (TiN_x , $x < 1$) et de surconcentration en O/Hf (HfO_2) ;

Si l'on compare les résultats des analyses du FORMING et du RESET, le passage vers l'état HRS est le résultat d'une constriction horizontale d'une zone conductrice en métal qui s'accompagne d'une réoxydation d'une région déplétée en oxygène. Le champ électrique de polarité inverse à celui du FORMING va réduire la dimension de la zone de conduction au niveau de l'électrode inférieure en déplaçant une partie des éléments métalliques vers l'électrode supérieure. Avec le déplacement en sens inverse des ions oxygène vers la couche HfO_2 , ce mouvement s'accompagne d'une réoxydation partielle de la couche d'oxyde d'hafnium précédemment déficiente localement en oxygène. La réduction des dimensions du domaine enrichi en métal et la réoxydation partielle des régions déficientes en oxygène réduisent la conduction de la région conductrice permettant d'atteindre l'état HRS. Ces observations sont en accord avec le modèle de barrière présenté dans le chapitre I, dans lequel la réoxydation de l'interface HfO_2/TiN , entraîne la « rupture » de la zone conductrice et le changement de résistance. Des atomes métalliques persistent dans l'oxyde mais les fragments métal/diélectrique restants ne sont pas suffisants pour conduire un courant important, comme Pey *et al.* l'ont montré [Pey 2013]. Comme pour le FORMING, ces migrations sont très certainement assistées thermiquement comme cela est proposé dans le modèle numérique de Ielmini *et al.* [Ielmini 2011].

IV-F. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'état après commutation sur banc de mesure de cellules mémoire 1R. Les résultats des mesures électriques très variables n'ont pas permis une étude systématique. Les images des lames TEM des cellules 1R 50 et 80 obtenues après FORMING direct ont montré un état d'endommagement avancé de la mémoire. Pour cette raison, l'opération de FORMING a ensuite été appliquée de façon progressive. Deux états ont finalement été étudiés avec deux cellules 1R 80 représentatives de ces états, l'une après FORMING et l'autre après RESET. L'état SET n'a pas pu être étudié faute de lame TEM exploitable.

Dans le cas de ces architectures 1R dont le courant de compliance ne peut être maîtrisé, les forts courants qui ont traversé les empilements ont certainement ajouté un effet Joule entraînant la diffusion des éléments en plus de la migration des ions sous l'effet du champ électrique.

Il en résulte, pour l'état de la cellule après FORMING, que l'état LRS est obtenu par migration/diffusion corrélée de titane et d'azote (TiN_x , $x < 1$) dans la couche d'oxyde d'hafnium avec des zones de surconcentration en forme de canaux reliant l'électrode supérieure à une zone étendue sous-oxydée, riche en Hf, au niveau de l'électrode inférieure (Figure IV-21 a)). En parallèle de celle-ci, une diffusion d'oxygène depuis HfO_2 jusqu'à l'électrode supérieure est observée.

Pour l'état de la cellule après RESET, un état HRS est retrouvé avec une chute de courant d'une décade par rapport à l'état LRS, par « repli » des espèces métalliques dont la signature est un bourrelet de surconcentration en Ti et N séparé de l'électrode inférieure par une zone de constriction appauvrie en éléments métalliques au sein d'une matrice HfO_2 réoxygénée (Figure IV-21 b)).

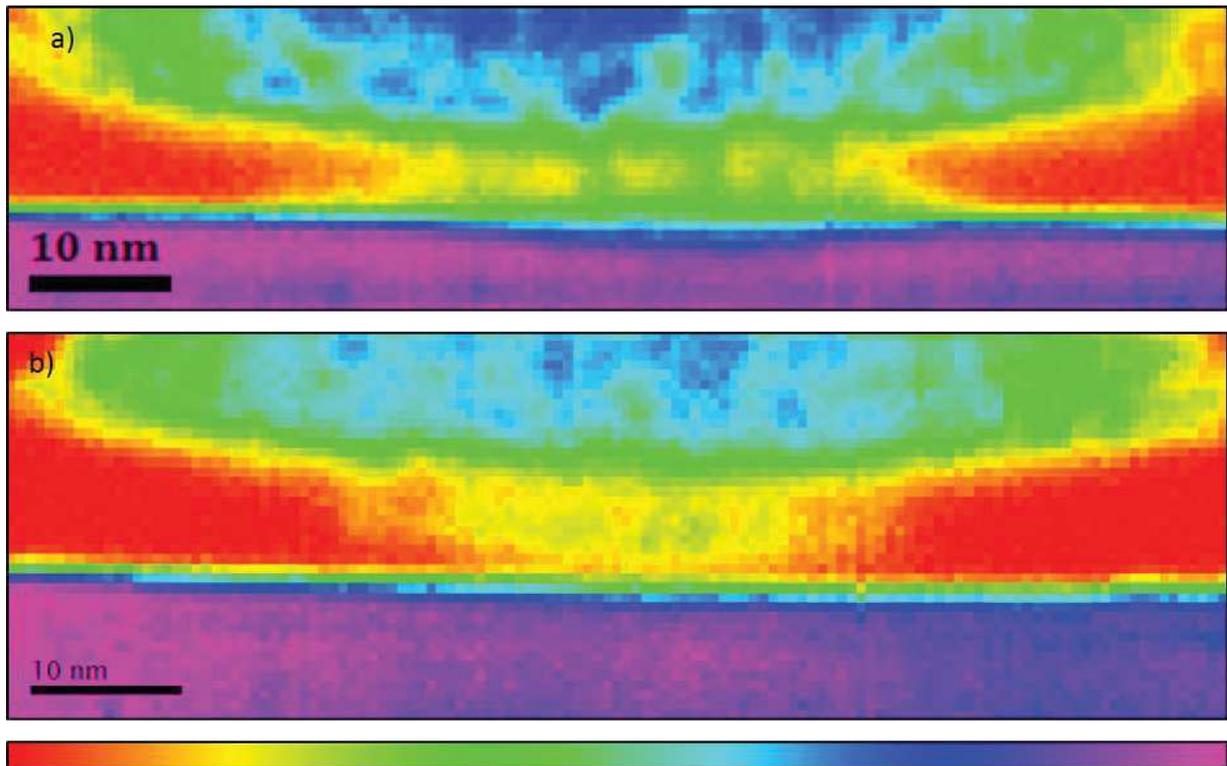


Figure IV-21: Comparaison des cartographies du titane arc-en-ciel a) post-FORMING et b) post-RESET.

Dans le chapitre suivant, nous réalisons une étude de cas sur une cellule mémoire intégrée avec un transistor (architecture 1T1R) ayant subi un FORMING. L'intégration du transistor dans l'architecture permet un contrôle optimal du courant. Le phénomène d'«overshoot», observé dans le chapitre IV, est donc écarté. La cellule mémoire est paramétrée dans des conditions contrôlées ce qui permet d'étudier l'effet du FORMING de façon maîtrisée.

Chapitre V. Nanocaractérisation ex-situ de mémoires 1T1R polarisées sur banc de mesure.

Table des matières :

<i>V-A. Introduction</i>	134
<i>V-A-1. Caractéristiques électriques 1T1R</i>	134
<i>V-A-2. Analyse structurale en STEM-HAADF d'une cellule mémoire 1T1R 6400 μm^2</i>	135
<i>V-B. Etude du double FORMING de la cellule mémoire 1T1R 6400 μm^2</i>	137
<i>V-B-1. Nanocaractérisation STEM-EELS de la région 1</i>	137
<i>V-B-2. Nanocaractérisation STEM-EELS de la région 2</i>	142
<i>V-B-3. Etude de la valence du Ti dans la couche HfO_2 après FORMING (région 1)</i>	143
<i>V-B-4. Etude corrélée des structures fines LL, ELNES Ti-L_{2,3} et ELNES O-K dans la couche d'oxyde d'hafnium</i>	144
<i>V-B-5. Discussion sur l'étude du double FORMING</i>	146
<i>V-B-6. Discussion sur l'origine de double FORMING</i>	147
<i>V-C. Conclusion</i>	148

V-A. Introduction

L'architecture 1T1R polarisée sur banc de mesure fait l'objet de ce chapitre. Cette architecture a l'avantage d'intégrer un transistor avec la cellule mémoire, ce qui permet un contrôle optimal du courant dans la cellule. L'endommagement de la cellule, tel qu'il a pu être mis en évidence pour les mémoires 1R, moins bien contrôlées, peut ainsi être maîtrisé permettant de faire effectuer un grand nombre de cycles de commutation aux cellules.

Cette investigation s'intègre dans le cadre plus général d'une étude menée au CEA concernant des mémoires de petites et grandes surfaces, respectivement $0.09 \mu\text{m}^2$ et $6400 \mu\text{m}^2$, avec une électrode inférieure de composition variable à base de $\text{Ti}_x\text{W}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$). Les cellules avec une électrode de composition $x=0.32$ présentent les meilleurs résultats électriques qui seront présentés en première partie dans le cas des structures de dimension $6400 \mu\text{m}^2$. Ces cellules présentent une étape de FORMING avec un comportement atypique. Nous étudions ensuite l'état structural et chimique de l'une de ces cellules mémoire après l'opération de FORMING (deuxième partie) ce qui nous permet d'envisager un processus pour rendre compte du comportement électrique et des observations en microscopie.

V-A-1. Caractéristiques électriques 1T1R

Les cellules mémoires sont programmées en mode impulsionnel. Cela consiste à envoyer des impulsions de tension aux bornes de la cellule mémoire lors des opérations de FORMING, RESET et SET. Ces impulsions sont envoyées par un analyseur de paramètres permettant d'envoyer et de contrôler des impulsions de façon ultra rapide. La forme des impulsions de tension est contrôlée en termes de temps de montée et de descente, de durée et d'amplitude de l'impulsion. Après chaque opération de programmation, une lecture est réalisée avec une impulsion de tension faible de 100 mV pour ne pas modifier la résistance de la cellule mémoire. Le courant traversant la cellule mémoire est mesuré sur plusieurs points pendant la durée de l'impulsion de lecture par l'analyseur de paramètres. La résistance est calculée à l'aide de la loi d'Ohm en moyennant les mesures de courant. Les résultats de la mesure de résistance dans les deux états résistifs HRS et LRS en fonction du nombre de cycles sont reportés dans le graphe de la Figure V-1 a) pour une structure de dimension $6400 \mu\text{m}^2$. Ce test d'endurance montre une très faible variabilité de l'état HRS. Cette faible variabilité s'accompagne d'un comportement atypique lors du conditionnement de la mémoire. Un FORMING en deux étapes est observé (Figure V-1 b)). La première étape de ce double FORMING a lieu autour de $V_{\text{FORMING}}(1) = 1,9 \text{ V}$ et la seconde étape pour $V_{\text{FORMING}}(2) = 2,9 \text{ V}$. Ce comportement n'est pas observé sur les structures de

0.09 μm^2 . La variabilité de l'état HRS faisant actuellement défaut aux mémoires OxRRAM, l'étude de ces structures représente un enjeu important.

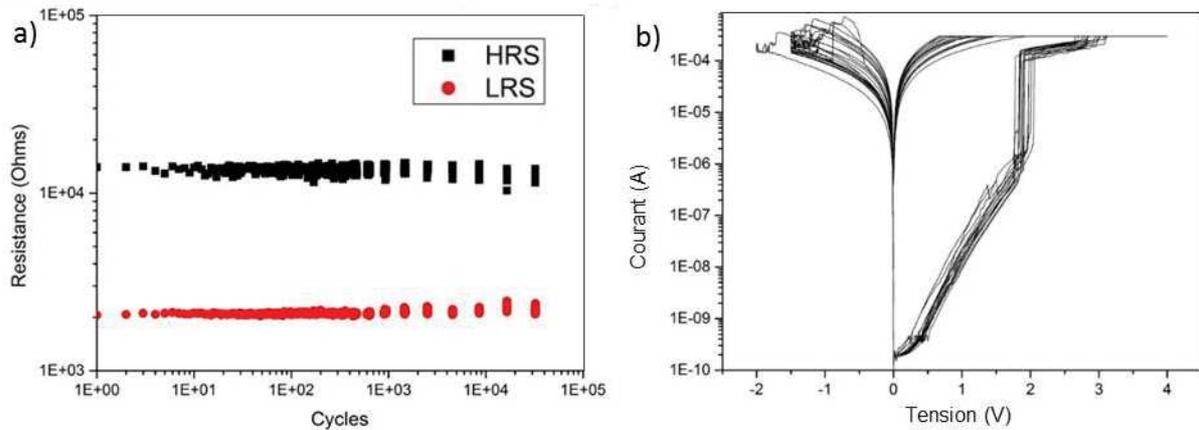


Figure V-1: a) Résistances de l'état HRS et LRS en fonction du nombre de cycles dans les structures 1T1R de 6400 μm^2 et b) courbes I(V) du double FORMING et du reset de plusieurs cellules mémoires 1T1R de 6400 μm^2 .

V-A-2. Analyse structurale en STEM-HAADF d'une cellule mémoire 1T1R 6400 μm^2

Dans le cas de l'architecture 1T1R 6400 μm^2 , l'empilement est gravé sous le motif formé par le métal 2 depuis l'électrode supérieure TiN/Ti jusqu'à l'électrode inférieure TiWN (Figure V-2). L'empilement mémoire complet TiN/Ti/HfO₂/TiWN est donc présent sous toute la surface du métal 2 (6400 μm^2) d'où la dimension importante de la cellule mémoire. Cette configuration rend particulièrement difficile le choix de la position du prélèvement de la lame TEM dont l'épaisseur est inférieure à 100 nm.

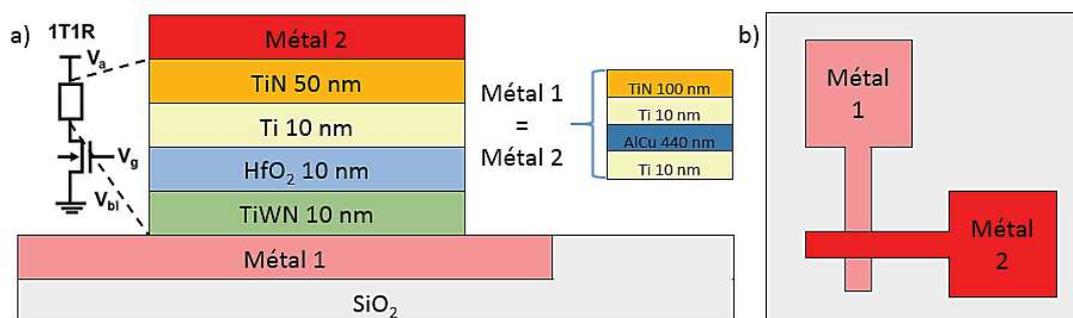


Figure V-2: Schéma de l'architecture 1T1R pour commutation sur banc de test : a) vue en coupe et circuit électrique équivalent, b) vue de dessus. Les lignes de métal 1 et 2 sont constituées des mêmes empilements. Un code couleur différent est utilisé pour faciliter la différenciation sur la vue de dessus. L'empilement mémoire est structuré sous toute la surface du métal 2 (6400 μm^2). La zone de recouvrement du métal 1 et du métal 2 est un carré de 300 nm de côté.

L'hypothèse initiale de ce comportement atypique repose sur l'idée de la présence d'un oxyde TiWON à l'interface HfO₂/TiWN qui claquerait après l'oxyde d'hafnium (cf. § V-B-6). Des lames TEM ont donc

été prélevées à l'intersection de la ligne de métal 1 et de la ligne de métal 2 sur des cellules mémoires vierges, après FORMING, RESET et SET pour vérifier cette hypothèse.

La Figure V-3 a) présente une image STEM-HAADF de cette coupe sur une cellule mémoire vierge. Sur cette image, la couche HfO_2 , constituée de l'élément le plus lourd de l'empilement, correspond à la bande blanche entre les deux électrodes. Les couches qui constituent l'empilement autour de cet oxyde sont rappelées schématiquement avec un insert sur l'image. A noter qu'une couche d'oxyde de silicium subsiste en certains endroits entre l'électrode inférieure TiWN et la ligne de métal 1. Lors de la fabrication des échantillons, le métal 1 est déposé pleine plaque. Il est ensuite gravé selon le motif présenté dans la Figure V-2 b) puis encapsulé avec une couche d'oxyde de silicium. Une étape de CMP est finalement réalisée pour ouvrir le métal 1. La couche résiduelle d'oxyde de silicium provient d'une ouverture et d'une planarisation incomplète du métal 1. Cependant, cette couche n'est pas continue. La ligne de métal et l'électrode supérieure restent tout de même en contact. Cette couche résiduelle est observée sur tous les dispositifs analysés, de petite comme de grande dimension, et ne semble pas perturber les mesures électriques.

Une lame TEM a été prélevée au même endroit sur une cellule ayant subi un double FORMING. La caractéristique de FORMING de cet empilement, en deux étapes, est similaire à celle montrée à la Figure V-1 b). L'image STEM-HAADF de l'empilement correspondant est placée à côté de l'image de l'empilement vierge pour comparaison (Figure V-3 b)). Sur les images, la différence essentielle que l'on peut noter entre la cellule vierge et la cellule qui a commuté se situe au niveau de la couche HfO_2 , en particulier à l'aplomb du métal 2, au centre. Cette couche présente deux irrégularités que l'on distingue mieux sur l'image STEM-HAADF agrandie de la Figure V-3 c). Au niveau des régions repérées par des rectangles en pointillés (région 1 et région 2), des déformations avec courbure et changement de contraste lié à une variation de composition chimique sont présents (Figure V-3 d) et e)).

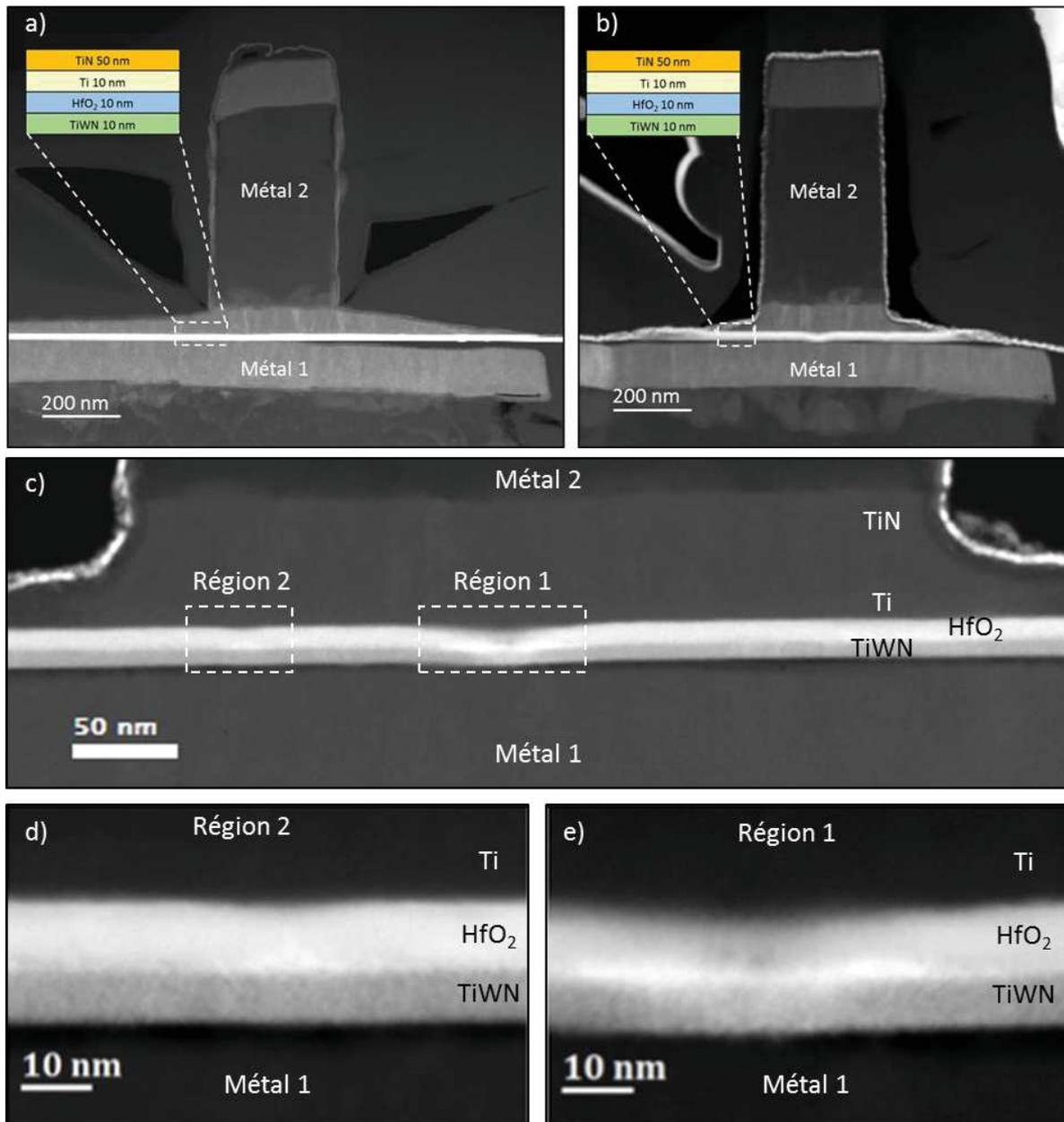


Figure V-3: Images STEM-HAADF de coupes d'une cellule 1T1R $6400 \mu\text{m}^2$ prélevée au niveau de l'intersection entre la ligne de métal 1 et la ligne de métal 2 : a) cellule 1T1R vierge et b)-c) cellule ayant subi le double FORMING. Images STEM-HAADF centrées sur la couche HfO_2 au niveau de d) la région 2 et e) la région 1, repérées par des rectangles en pointillé sur l'image c).

V-B. Etude du double FORMING de la cellule mémoire 1T1R $6400 \mu\text{m}^2$

V-B-1. Nanocaractérisation STEM-EELS de la région 1

Les cartographies élémentaires autour de la couche HfO_2 obtenues pour la région 1 sont comparées à celles obtenues pour un empilement vierge à la Figure V-4. Les interfaces électrode supérieure/ HfO_2 /électrode inférieure sont relativement abruptes chimiquement dans l'empilement

vierge mais ce n'est pas le cas de celles dans la cellule commutée. En examinant successivement les cartographies Ti, O et Hf de cette cellule, on constate que ces trois éléments ont migré/diffusé, Ti dans la couche HfO₂, O dans l'électrode supérieure déjà partiellement oxydée dans l'état vierge et Hf dans l'électrode inférieure.

L'empreinte de la diffusion de Hf a une forme d'entonnoir qui s'étend sur toute l'épaisseur de la couche TiWN comme on peut aussi le voir sur la cartographie en couleurs arc-en-ciel (Figure V-5 b)). De la même façon, l'empreinte de Ti dans la couche HfO₂ a au départ une forme d'entonnoir large avec une contribution importante de Ti. Cet entonnoir se transforme en une zone de concentration plus faible (4 fois environ) et diffuse mais qui rejoint la couche TiWN de l'électrode inférieure (Figure V-5 a). Les profils de concentration horizontaux (Figure V-5 c)-j)) issus de ces cartographies mettent bien en évidence les différentes caractéristiques de ces signatures avec des profils de diffusion étendus sur quelques dizaines de nanomètres (entre 40 et 20 nm, Ti début et Hf, profils 2 à 4 et 6 à 8) et un profil (profil 5) moins intense comportant notamment 2 pics de concentration de quelques nanomètres de large.

Les profils de l'oxygène, extraits perpendiculairement aux couches, obtenue sur l'empilement vierge sont rectangulaires dans la couche HfO₂ avec des interfaces marquées par rapport aux électrodes inférieure (HfO₂/TiWN) et supérieure (TiO_x/HfO₂) (Figure V-6). Ce n'est plus le cas pour les profils obtenus à partir de la cellule commutée au centre de la région 1 (profils 5, 6 et 7). Les profils s'étaient davantage surtout du côté de l'électrode supérieure. On observe un enrichissement net en oxygène au-dessus de la couche HfO₂ au centre de la région 1 par rapport à la même situation à l'extérieur. Du côté de l'électrode inférieure, quand l'oxygène est présent, il l'est en moindre concentration par rapport à l'hafnium révélant ici une zone déficiente en oxygène où l'hafnium est présent.

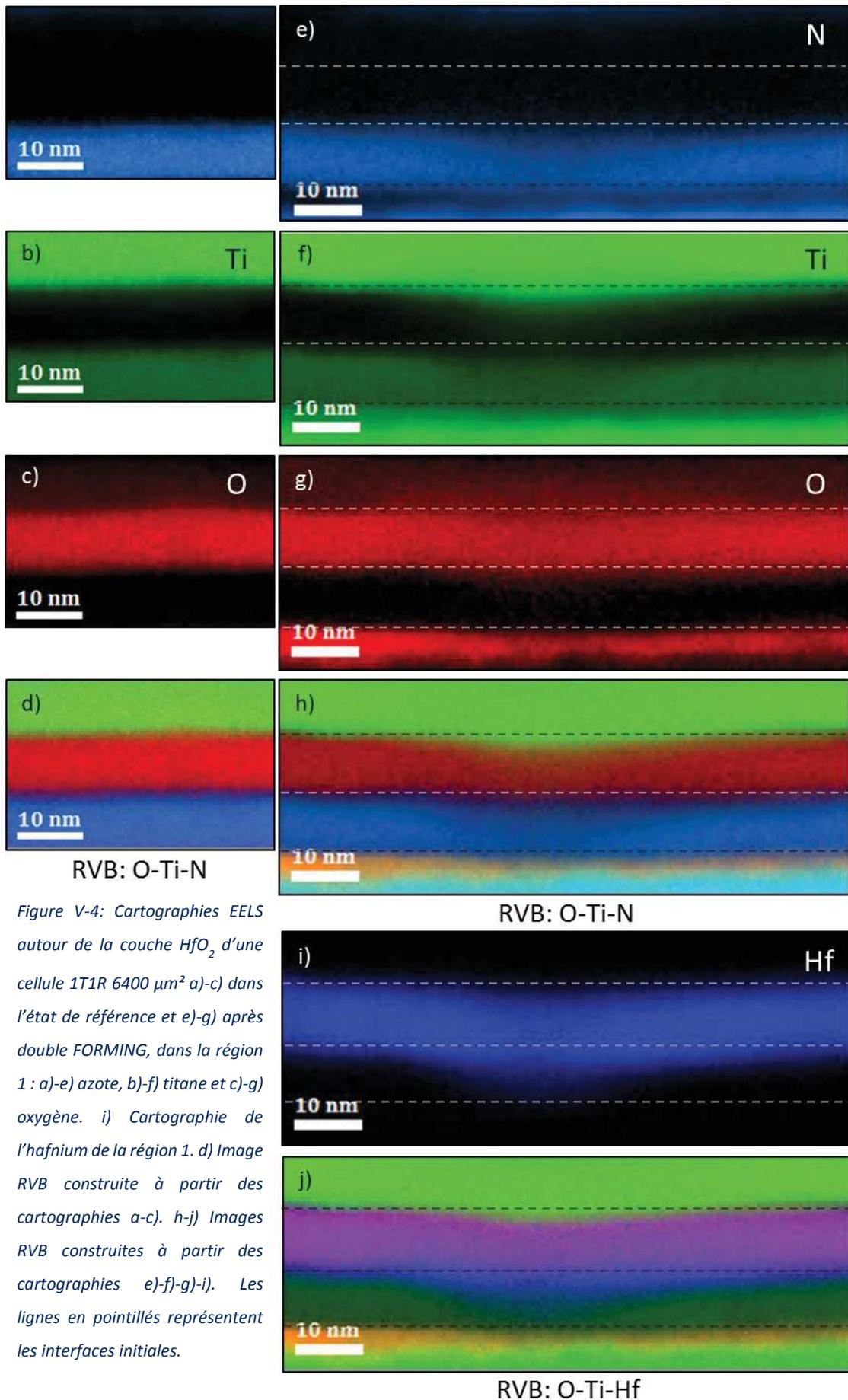


Figure V-4: Cartographies EELS autour de la couche HfO_2 d'une cellule $1\text{T1R } 6400 \mu\text{m}^2$ a)-c) dans l'état de référence et e)-g) après double FORMING, dans la région 1 : a)-e) azote, b)-f) titane et c)-g) oxygène. i) Cartographie de l'hafnium de la région 1. d) Image RVB construite à partir des cartographies a-c). h-j) Images RVB construites à partir des cartographies e)-f)-g)-i). Les lignes en pointillés représentent les interfaces initiales.

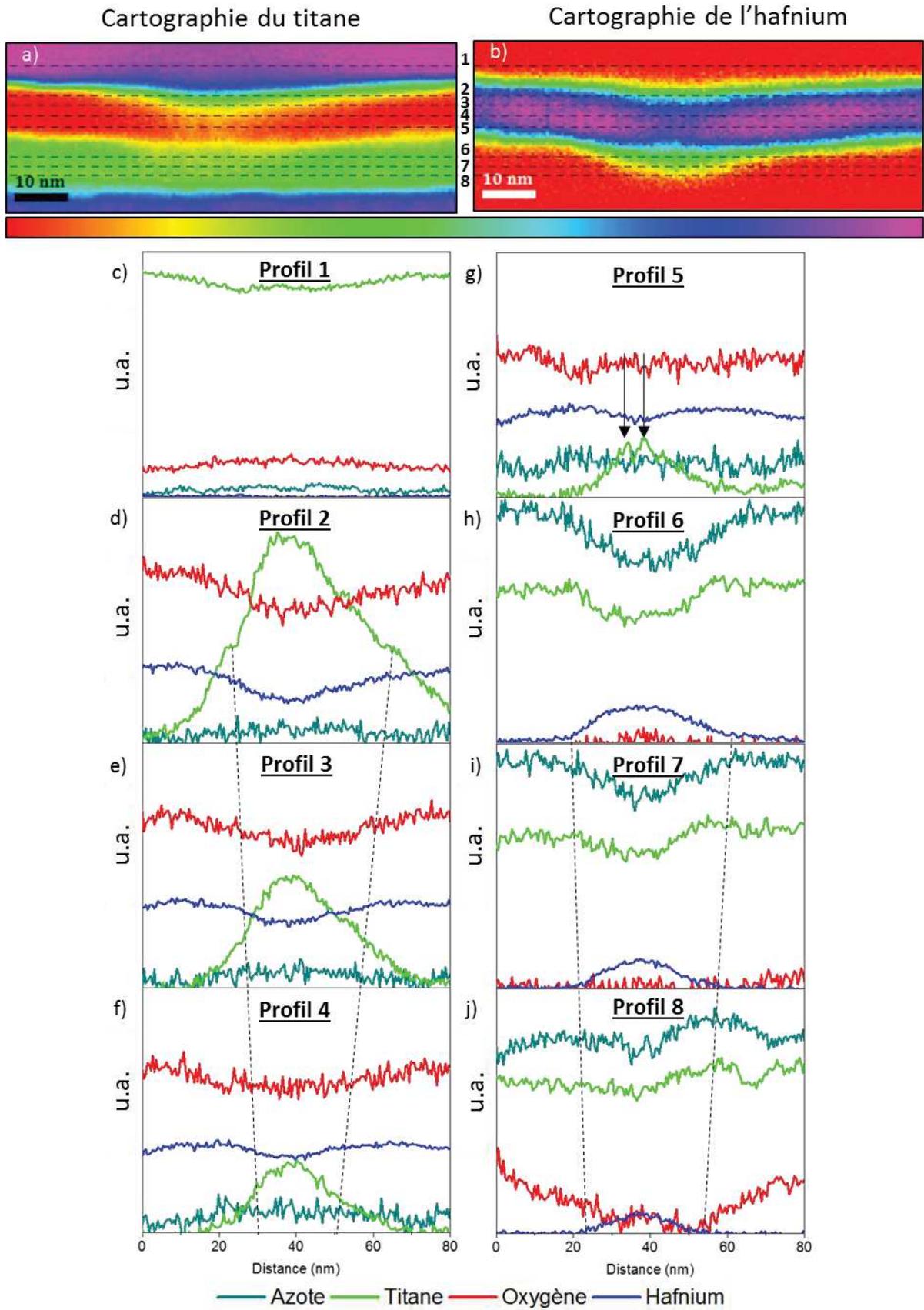


Figure V-5: Cartographies arc-en-ciel a) du titane et b) de l'hafnium où sont indiquées les positions des profils extraits c) à j). Les profils sont extraits dans c) Ti, d)-g) HfO₂ et h)-j) TiWN. L'échelle de l'axe des ordonnées du profil 1 est divisée par 2 par rapport aux échelles des autres profils.

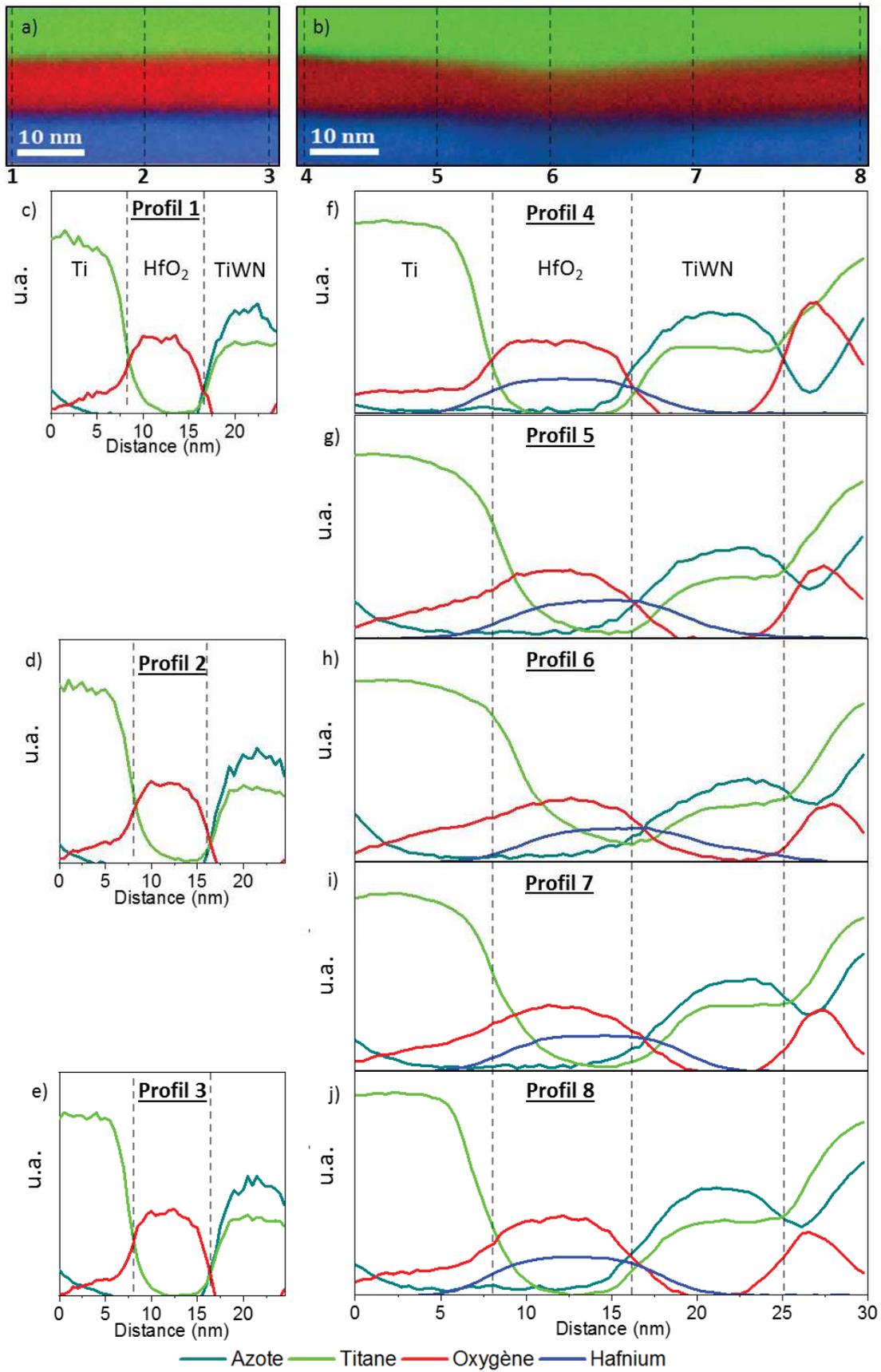


Figure V-6: Images RVB de l'empilement a) dans son état de référence et b) ayant subi le double FORMING. Ces images indiquent la position des spectres extraits c) à j). Les spectres f) et j) sont extraits sur les bords de la cartographie alors que les spectres g)-i) sont extraits dans la région impactée par le double FORMING.

V-B-2. Nanocaractérisation STEM-EELS de la région 2

Les cartographies élémentaires obtenues pour la région 2 (Figure V-7), moins impactée que la région 1, révèlent les « amorces » de la diffusion du Ti dans la couche HfO_2 ainsi que celle de la diffusion de Hf dans la couche TiWN s'accompagnant d'un déficit en oxygène. Le Ti ne traverse pas la couche HfO_2 .

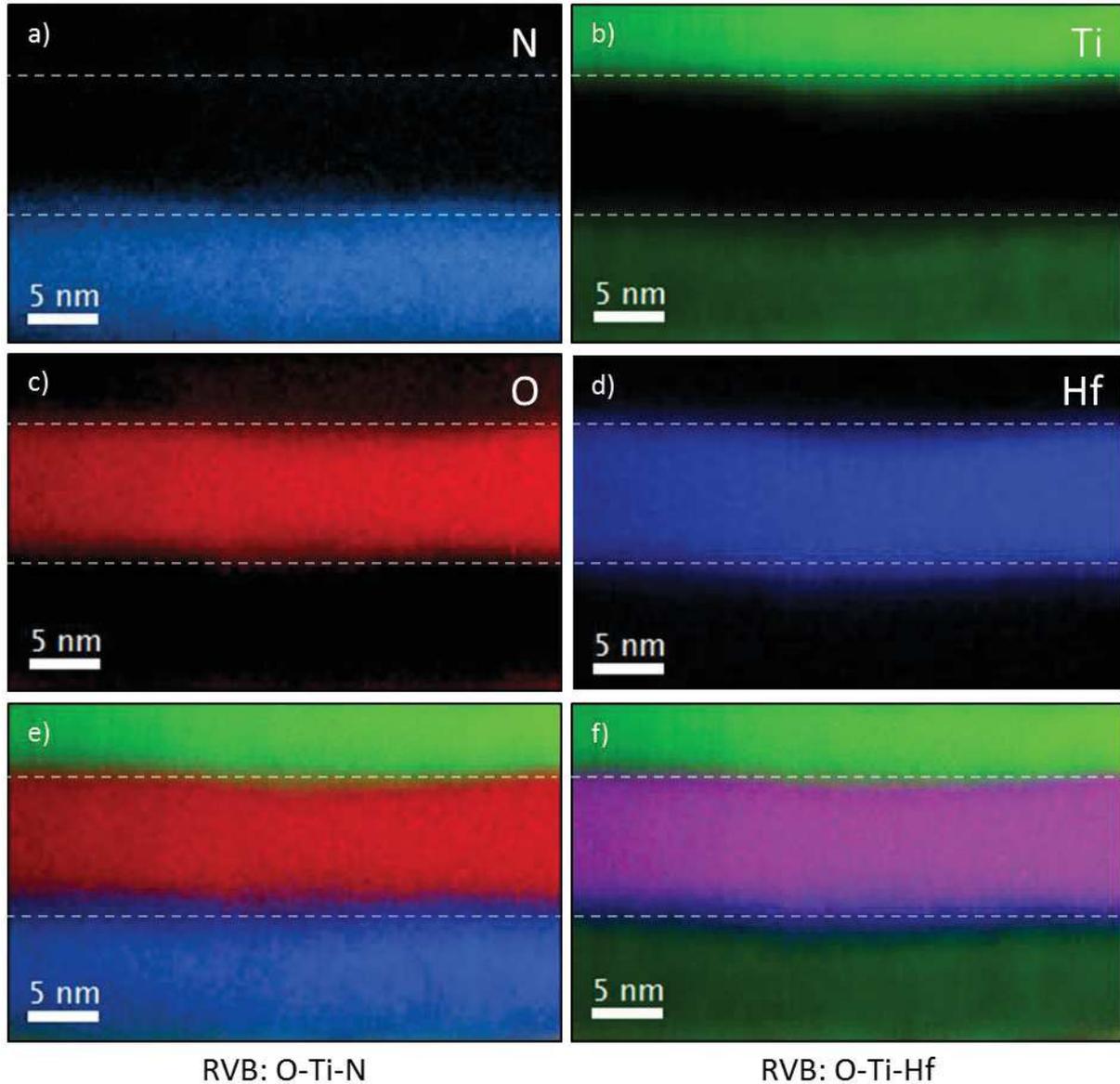


Figure V-7: Cartographies EELS autour de la couche HfO_2 d'une cellule 1T1R $6400 \mu\text{m}^2$ après double FORMING dans la région 2 a) azote, b) titane, c) oxygène et d) hafnium. e) et f) images RVB correspondantes construites respectivement à partir des cartographies a)-c) et b)-d). Les lignes en pointillés représentent les interfaces.

V-B-3. Etude de la valence du Ti dans la couche HfO_2 après FORMING
(région 1)

A l'aide de l'analyse des structures fines au seuil $\text{Ti-L}_{2,3}$ du titane, nous avons essayé d'apporter une information qualitative sur son degré d'oxydation lorsqu'il est présent dans la couche de HfO_2 de la cellule 1T1R après FORMING, en utilisant les références TiN et Ti (très faiblement oxydé) introduits au chapitre II (Figure II-23).

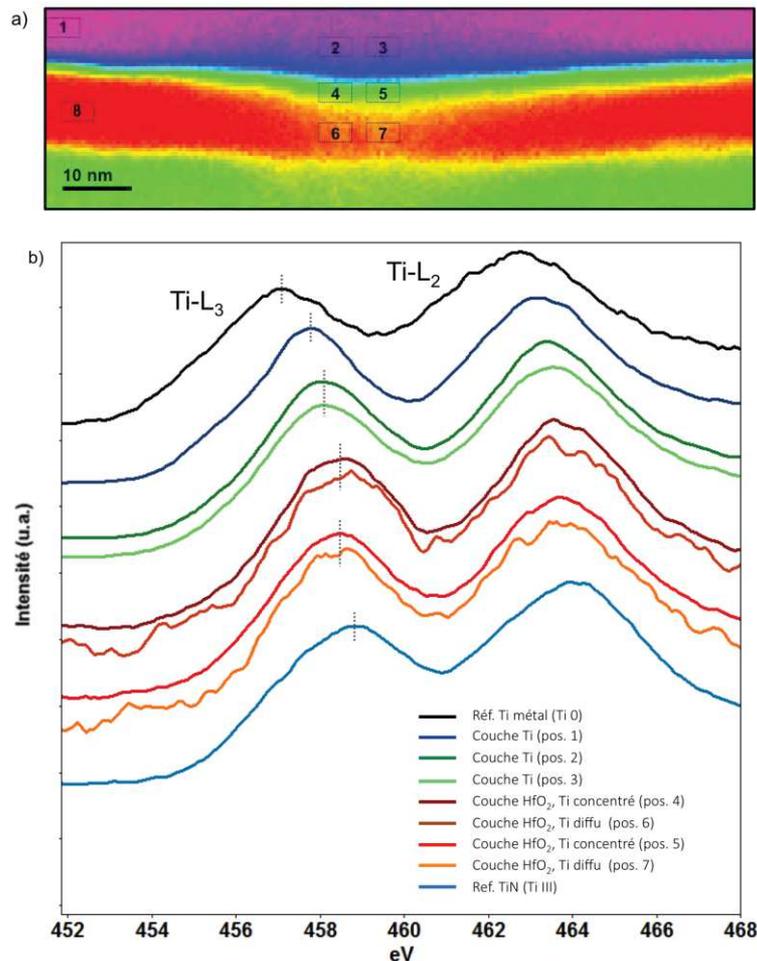


Figure V-8: Cartographie arc-en-ciel du titane a) sur laquelle sont indiquées les positions (rectangles $3 \times 5 \text{ nm}^2$) d'où sont extraites les signatures ELNES $\text{Ti-L}_{2,3}$: 3 positions de la couche Ti de l'électrode supérieure (pos. 1-3) et 4 positions de la couche HfO_2 (pos. 4-7). Les ELNES $\text{Ti-L}_{2,3}$ des références Ti et TiN , introduites au chapitre II, sont rajoutées pour comparaison.

La Figure V-8 regroupe les signatures ELNES $\text{Ti-L}_{2,3}$ du titane pour 4 positions dans la couche HfO_2 où le titane a migré (pos. 4 à 7), 2 positions dans la zone où la concentration de Ti est importante (entonnoir, pos. 4 et 5) et 2 positions dans la zone de concentration moindre située en dessous (pos. 6 et 7). Les positions sont alignées verticalement (pos. 4 et 6 et pos. 5 et 7). Deux positions juste au-dessus des précédentes dans l'électrode supérieure de titane ont été ajoutées (pos. 2 et 3) ainsi qu'une position éloignée de la zone de migration (pos. 1). Ces différents endroits sont repérés par des rectangles (3×5

nm²) sur l'image arc-en-ciel du titane. La position L3 de la signature ELNES dans ces différents endroits met en évidence une évolution de la valence moyenne du titane vers les valeurs élevées lorsqu'on progresse depuis la couche de titane dans la couche HfO₂. Si on considère une variation linéaire de la position du premier pic L3 en fonction de la valence du Ti, nous pouvons estimer une valence entre I et II dans la couche de titane avec une valence plus élevée au centre, près de la zone de migration plus oxydée, conformément à ce que nous avons vu lors de l'analyse des profils verticaux. La valence est la même pour les 4 positions dans la couche HfO₂, entre II et III.

V-B-4. Etude corrélée des structures fines LL, ELNES Ti-L_{2,3} et ELNES O-K dans la couche d'oxyde d'hafnium

Les signatures corrélées LL, Ti-L_{2,3} et O-K (Figure V-9) ont été obtenues pour les mêmes positions que précédemment (Figure V-8 a)), la position 8 ayant été ajoutée pour intégrer les signatures de HfO₂.

Le spectre LL pris à l'extérieur de la zone de migration (pos. 8) présente la signature structurée caractéristique de HfO₂ (Chapitre II) avec notamment les pics A et B dans le domaine d'énergie inférieur à 30 eV. Le spectre LL dans la couche de Ti en dehors de la zone de migration (pos. 1) ressemble par sa forme et la position du pic principal vers 18 eV à celui de notre référence Ti peu oxydée. Le rapport O/Ti dans cette zone est voisin de 0.1. La signature avec un dédoublement de ce pic principal dans les 2 spectres LL obtenus au-dessus de la zone de migration (pos. 2 et pos. 3) est caractéristique d'une oxydation plus importante de la couche de titane (O/Ti=0.3). Les 4 signatures dans la zone de migration (pos. 4, pos. 5, pos. 6 et pos. 7) apparaissent comme la somme pondérée des signatures LL de HfO₂ et de la couche Ti au-dessus de la zone de migration. Par exemple, le spectre obtenu pour la position 4 dans la zone entonnoir peut être simulé avec 0.5 LL HfO₂ (pos. 8) + 0.5 LL TiO_x (pos. 2), en appliquant une méthode des moindres carrés. De la même façon, le spectre obtenu pour la position 5 dans la zone entonnoir peut être simulé par 0.7 LL HfO₂ (pos. 8) + 0.3 LL TiO_x (pos. 3).

De la même façon, la présence de Ti induit une modification de la signature du seuil O-K (Figure V-9 c)). A l'extérieur de la zone de migration du Ti (pos. 8), on retrouve la signature caractéristique du doublet décrite au chapitre II. Dans la zone de migration, l'ELNES O-K varie en fonction de l'endroit où on se trouve (pos. 4 à 7). Cependant on peut remarquer une continuité de cette signature lorsqu'on passe de la couche TiO_x à la couche HfO₂ pour une même position verticale. De la même façon que pour les LL, une combinaison linéaire des références HfO₂ et TiO_x conduit à des coefficients similaires.

Au premier degré, cette addition de signatures LL et O-K signifie que deux phases distinctes sont en présence, la phase Ti peu oxydée et HfO₂. On peut donc penser que TiO_x a diffusé dans HfO₂ en passant par les chemins privilégiés que sont les joints de grain.

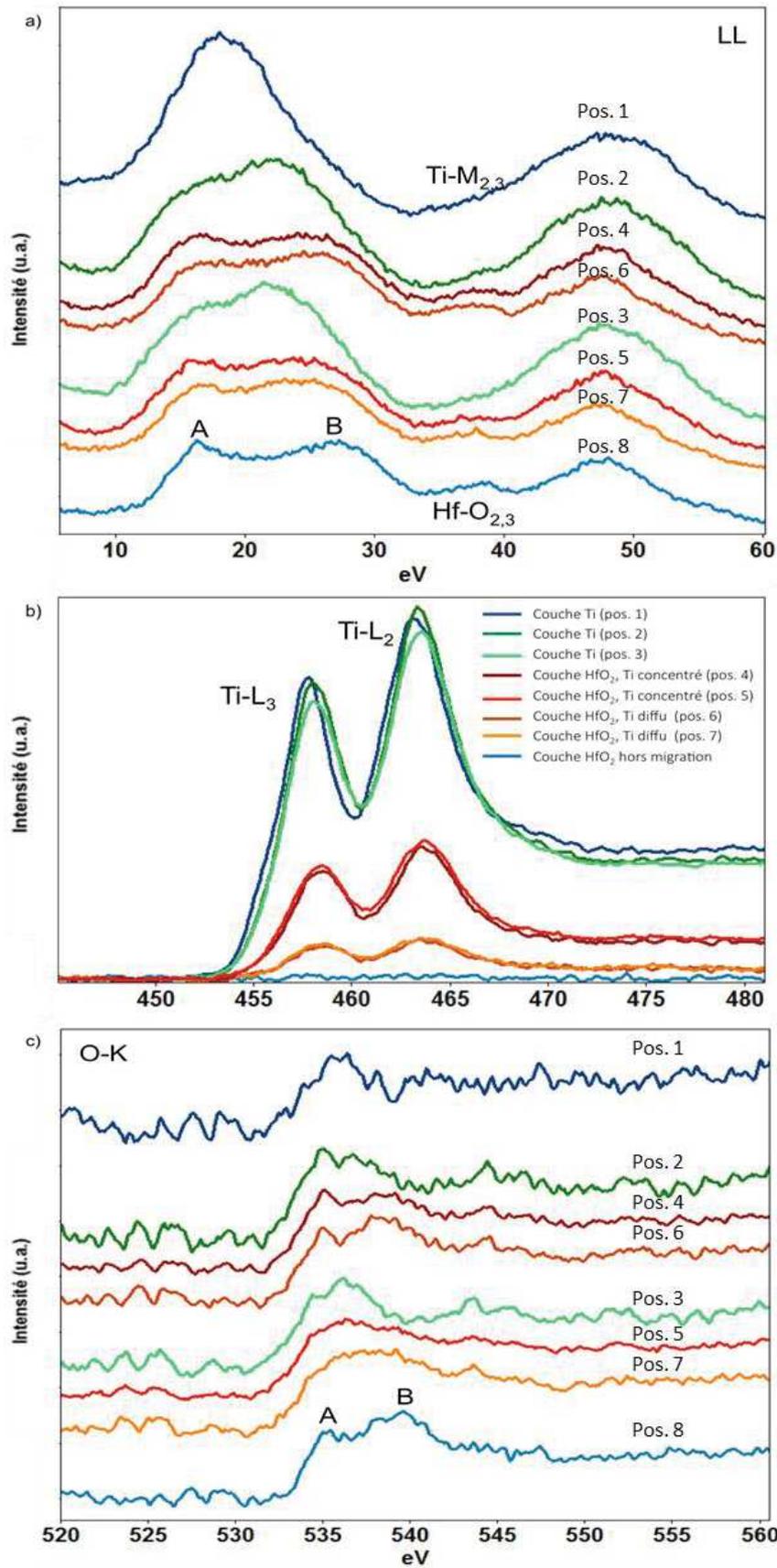


Figure V-9.: Spectres LL a) et ELNES aux seuils Ti-L_{2,3} b) et O-K c) pour 5 positions dans la couche HfO₂ : 4 dans la zone de migration et 1 hors zone de migration ainsi que 3 positions dans la couche de Ti : 2 au-dessus de la zone de migration et 1 hors zone de migration.

V-B-5. Discussion sur l'étude du double FORMING

Cette analyse d'une lame TEM d'une cellule 1T1R ayant subi un double FORMING met en avant deux régions modifiées chimiquement :

- la région 1, plus marquée par le double FORMING, présente une migration localisée de Ti (TiO_x , $x \approx 0.3$) dans HfO_2 formant d'abord un entonnoir puis se poursuivant par des filaments jusqu'à l'électrode inférieure. En parallèle, une diffusion locale d'oxygène vers la couche TiO_x est observée au-dessus de cette zone de migration. L'interface HfO_2/TiWN est fortement déficiente en oxygène là où une diffusion de Hf apparaît dans l'électrode inférieure sur quelques nanomètres.
- la région 2 présente une amorce de migration de Ti dans HfO_2 et de Hf dans TiWN .

Sur la base de ces observations, la connexion entre les deux électrodes, permettant le passage du courant et le changement de résistance, est finalement le résultat de la formation de zones conductrices, riches en métal, au sein de HfO_2 (Ti) et à l'interface HfO_2/TiWN électrode inférieure (Hf). Elle est favorisée par une déficience en oxygène dans la couche HfO_2 qui migre vers l'électrode supérieure. On peut penser que ces différents éléments migrent sous l'effet du champ électrique mais aussi, compte-tenu des migrations chimiques importantes, qu'un effet thermique local a accompagné cette migration, cependant moindre que dans le cas de la cellule 1R. Ce type de diffusion métallique a déjà été observé sur un empilement $\text{TiN}/\text{Ti}/\text{HfO}_2/\text{TiN}$ cross-bar 50 x 50 nm [Privitera 2013]. Comme nous l'avons vu dans le chapitre IV, le FORMING peut être interprété par (i) la formation d'un chemin de percolation à base de lacunes d'oxygène pour des faibles courants puis (ii) la migration d'atomes de métal de l'électrode supérieure le long de cette zone riche en défauts pour des courants plus importants [Pey 2013, Pey 2016]. La création de lacunes d'oxygène est l'élément déclencheur. Dirkman *et al.* le montrent bien dans son modèle où les lacunes d'oxygène sont les éléments responsables du changement de résistance [Dirkman 2018]. La déplétion en oxygène s'initie sur une zone large au niveau de l'interface $\text{HfO}_2/\text{électrode inférieure}$ et croit localement dans HfO_2 jusqu'au Ti, ce dernier jouant le rôle de réservoir d'oxygène. La présence d'une région fortement déficiente en oxygène à l'interface HfO_2/TiWN de notre empilement corrobore bien ce modèle. La formation locale de lacunes d'oxygène peut être favorisée le long d'un chemin formé par les joints de grains. Les espèces déficientes en oxygène formées le long de ce chemin et à l'interface HfO_2/TiWN peuvent participer à la conduction [McKenna 2014]. La présence d'un second lieu de diffusion, cependant limitée, du titane et de l'hafnium est interprétée comme un début de formation d'une autre région conductrice. La présence de cette deuxième région impactée par le FORMING soutient l'hypothèse de la formation

simultanée de plusieurs régions conductrices. Lorsqu'un filament est entièrement formé, le courant passe alors par celui-ci. Les autres filaments en formation s'arrêtent alors de croître. En ce qui concerne la phase TiO_x ($x \approx 0.3$), il est important de remarquer que l'O a une grande solubilité dans le Ti (jusque vers 33%) et forme la phase α -Ti tout en gardant son caractère métallique [Murray 1987, Cancarevic 2007].

V-B-6. Discussion sur l'origine de double FORMING

L'hypothèse initiale avancée par les spécialistes des mesures électriques du CEA/LETI pour expliquer le double FORMING s'appuie sur l'idée de la présence d'un oxyde à l'interface entre HfO_2 et TiWN. Lors du premier claquage, un filament conducteur se forme dans la couche d' HfO_2 (Figure V-10). Ensuite lors du deuxième claquage, un second filament conducteur se crée dans l'oxyde de tungstène TiWON.

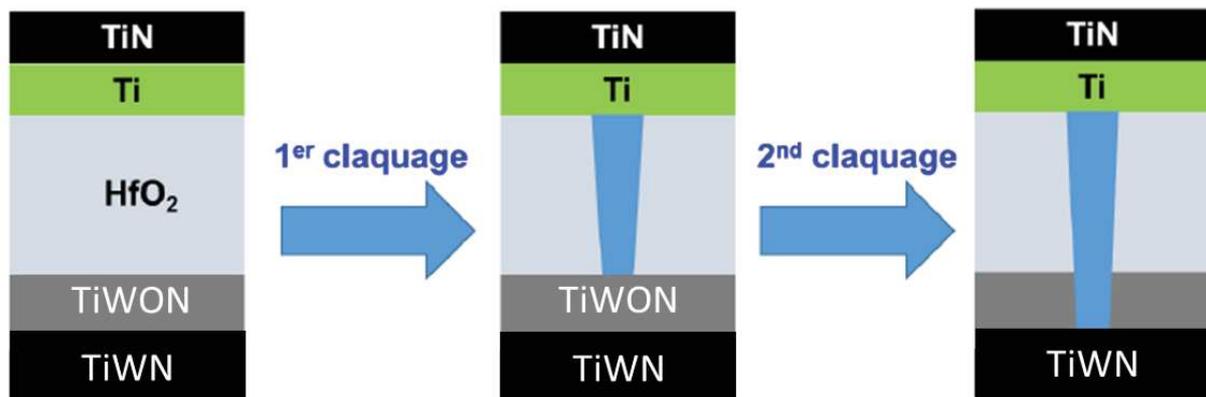


Figure V-10: Représentation schématique de l'hypothèse de la formation du filament conducteur en deux étapes, lors du double FORMING, tiré de [Azzaz 2016].

Le profil STEM-EELS d'oxygène obtenu à l'interface $HfO_2/TiWN$ dans l'état de référence montre que s'il existe une phase d'un oxyde TiWON à cette interface, elle n'est pas étendue. Par ailleurs, après FORMING, l'état chimique de cette interface change avec formation d'un domaine conducteur riche en Hf, HfO_{2-x} , et enrichi en Ti. L'hypothèse initiale ne peut donc être clairement validée. Une autre hypothèse supposerait la formation, lors du deuxième claquage, d'un filament dans l'oxyde qui existe entre le TiWN et le TiN du métal 1 dont nous avons discuté en début de chapitre. De nouveaux lots d'échantillons avec la même architecture et les mêmes dimensions ont depuis été fabriqués avec des électrodes inférieures en TiN, Ti_xW_yN et WN. Le même double FORMING est observé mais l'oxyde entre l'électrode inférieure et le TiN du métal 1 n'est plus présent dans ces cellules. Le double FORMING est donc observé quel que soit le matériau utilisé pour l'électrode inférieure sur les cellules mémoires de grandes dimensions ($6400 \mu m^2$) mais pas sur celles de petites dimensions. La présence d'une grande surface semble donc jouer un rôle dans ce comportement atypique. L'hypothèse actuelle est que le

double FORMING entraîne la formation de deux filaments dans HfO_2 en des lieux très éloignés l'un de l'autre dans la cellule mémoire. Cette hypothèse est actuellement en cours de vérification par des mesures électriques dans un premier temps.

V-C. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'opération de FORMING d'une cellule mémoire 1T1R. L'intégration d'un transistor permet un contrôle optimal du courant (évitant ainsi le phénomène d'«overshoot»). L'architecture a une électrode inférieure en TiWN et une grande taille de mémoire ($6400 \mu\text{m}^2$). Elle est étudiée à cause d'un comportement atypique lors du FORMING (double augmentation du courant) qui entraîne une stabilité remarquable de l'état HRS. Les images de la lame TEM de la cellule 1T1R après double FORMING, extraite au niveau de l'intersection des lignes de métal inférieure et supérieure de la mémoire, ont permis de mettre en évidence un mécanisme déjà pressenti dans le cas des cellules 1R malgré un effet thermique marqué. L'état LRS est obtenu grâce à une migration de titane (faiblement oxydé) dans la couche HfO_2 reliant l'électrode supérieure à l'électrode inférieure où une zone déficiente en oxygène et riche en Hf relaie le contact avec l'électrode inférieure. La mise en évidence d'une diffusion locale d'oxygène vers l'électrode supérieure nous laisse penser qu'un chemin déficient en oxygène initié près de l'interface HfO_2/TiWN , et se développant probablement aux joints de grains, a précédé la diffusion du Ti.

Dans le chapitre suivant, nous initions un travail de caractérisation MET *in-situ*. Celui-ci permet à priori de pouvoir étudier tous les états de la mémoire sur une seule et même lame TEM. Il permet par ailleurs d'écartier certains inconvénients liés la préparation d'échantillon, comme l'endommagement du dispositif cyclé par le FIB lors de l'extraction. Dans les expériences *in-situ*, la lame TEM est polarisée dans le microscope.

Chapitre VI. Etude du mécanisme de commutation de résistance par polarisation *in-situ* TEM

Table des matières :

<i>VI-A. Introduction</i>	150
<i>VI-B. Présentation du porte-objet in-situ TEM Nanofactory</i>	150
<i>VI-C. Préparation de la lame TEM in-situ et conditions de polarisation</i>	151
<i>VI-D. Caractérisation de la polarisation in-situ</i>	154
<i>VI-D-1. Topographie et état chimique de la cellule avant et après polarisation in-situ</i>	154
<i>VI-D-2. Discussion</i>	158
<i>VI-D-3. Commentaires sur l'opération de RESET in-situ</i>	158
<i>VI-E. Conclusion</i>	159

VI-A. Introduction

L'expérience MET *in-situ* consiste à polariser une lame MET dans le microscope. Cette expérience est rendue possible grâce à l'utilisation de porte-objets dédiés. Ils ont été acquis dans le cadre d'une bourse ERC obtenue par David Cooper, spécialiste des études *in-situ* TEM du laboratoire. J'ai pu travailler sur deux porte-objets différents, le premier avec un système de pointe conductrice placée en contact avec l'échantillon lors des mesures électriques et le second qui utilise des puces (avec des lignes de contact) sur lesquelles les lames TEM sont préalablement placées et contactées à l'aide du FIB.

Dans ce chapitre, nous présentons une étude réalisée avec le porte-objet utilisant une pointe conductrice, la mise en place de l'expérience avec le second porte-objet n'étant pas encore optimisée (court-circuit des mémoires lors de la préparation des lames TEM).

Nous présentons tout d'abord le porte-objet pour bien comprendre son fonctionnement et la mise en place de la méthode de préparation d'échantillon qui en découle. La préparation de la lame mince TEM et les conditions de polarisation constituent des étapes critiques pour le bon déroulement de l'expérience de polarisation *in-situ* TEM, le protocole mis en œuvre fait donc l'objet d'une seconde partie. L'effet du FORMING sur une cellule mémoire commutée *in-situ* TEM est présentée en comparant les résultats d'analyses STEM-EELS sur la cellule avant et après polarisation. L'étude est réalisée à 200 kV sur le TEM Ultimate. Les expériences sont supervisées par David Cooper. Elles sont réalisées sur les échantillons 1R « classique ».

VI-B. Présentation du porte-objet *in-situ* TEM Nanofactory

Ce porte-objet est équipé d'une pointe conductrice interchangeable (en tungstène) pour contacter la lame dans le TEM (Figure VI-1). Les mouvements de la pointe sont mécaniques pour les déplacements grossiers puis gérés par un élément piézoélectrique pour les déplacements les plus fins. Les mouvements de ce dernier sont contrôlés à partir d'un ordinateur externe, connecté au porte-objet. La grille TEM comportant le dispositif (vert sur la Figure VI-1) est d'abord collée sur une puce qui est ensuite vissée sur le porte-objet. Ceci impose un protocole de préparation d'échantillon spécifique qui est présenté dans la partie suivante. Le porte-objet est relié à un générateur de courant/tension afin d'appliquer une tension et simultanément contrôler le courant.

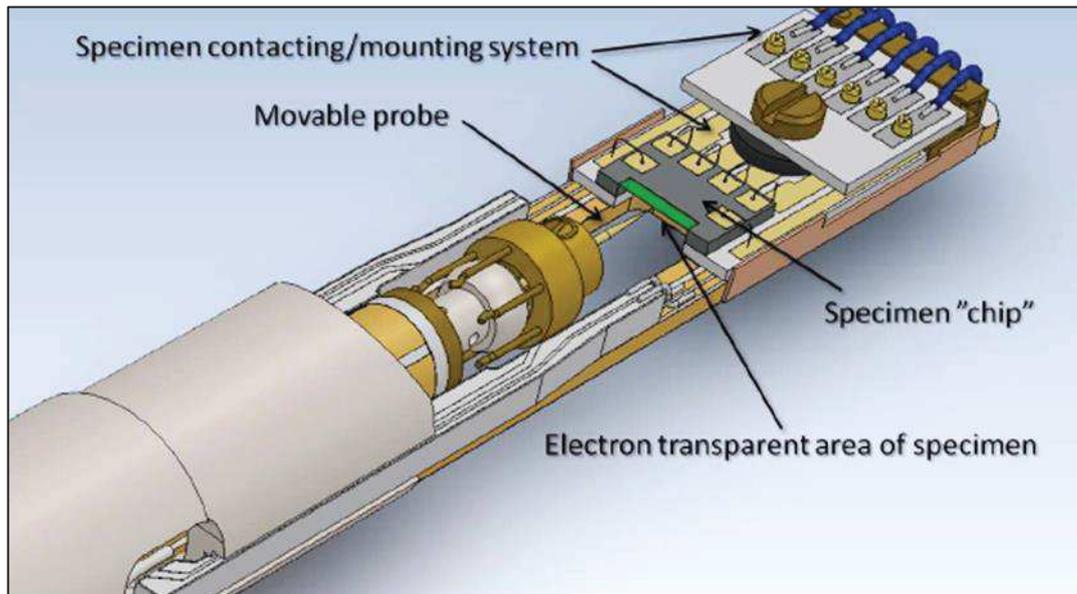


Figure VI-1: Schéma du porte-objet Nanofactory.

Ce porte-objet a un inconvénient. Il s'agit d'un porte-objet « simple tilt », c'est-à-dire qu'il ne peut être incliné que par rapport à une direction, l'axe du porte-objet, ce qui rend difficile l'orientation de la lame par rapport au faisceau d'électrons. Dans toutes les expériences présentées jusqu'ici, l'interface HfO_2 /électrodes supérieure et inférieure est orientée parallèle au faisceau d'électrons incident ce qui est important pour observer ce qui se passe aux interfaces sans effet de recouvrement. Cela est assuré par l'orientation du substrat de silicium dans son axe de zone $\langle 110 \rangle$ et cela nécessite de pouvoir ajuster l'orientation de la lame TEM avec des rotations autour de deux axes perpendiculaires (l'axe du porte-objet et un axe perpendiculaire dans le plan du porte-objet). La qualité de la préparation a permis d'orienter la lame mince étudiée dans ce chapitre très près de l'axe de zone.

Nous avons passé un certain temps pour maîtriser l'utilisation de ce porte-objet. L'expérience nous a appris la nécessité d'avoir de bons contacts électriques entre le dispositif et la pointe ainsi qu'entre la lame TEM et la grille pour éviter tout courant de fuite ou endommagement de l'échantillon. La préparation de l'échantillon est donc une étape critique du bon déroulement de l'expérience.

VI-C. Préparation de la lame TEM *in-situ* et conditions de polarisation

La préparation des échantillons pour mettre en œuvre la polarisation *in-situ* avec le porte-objet Nanofactory est réalisée par FIB.

Comme expliqué dans la partie précédente, le porte-objet Nanofactory utilise une pointe conductrice pour venir contacter directement une lame TEM collée sur une grille. Dans le cas de nos cellules mémoires, il est nécessaire de pouvoir contacter l'électrode supérieure avec la pointe et de relier l'électrode inférieure au circuit du porte-objet, pour former un circuit fermé. Nous avons donc besoin

d'avoir accès à la reprise de contact de l'architecture 1R « classique » que nous avons utilisée pour cette expérience. Pour toutes les lames TEM présentées jusqu'ici et préparées avec la méthode présentée au chapitre II, la reprise de contact est enfouie sous un revêtement de protection (dépôt électronique suivi d'un dépôt ionique). Nous devons donc modifier le protocole de préparation. Pour cela, au lieu de faire un premier dépôt sous faisceau d'électrons, la surface de l'échantillon est d'abord recouverte et protégée avec une couche de feutre. Celui-ci doit pouvoir être éliminé à l'aide d'un nettoyeur utilisant un plasma Ar/H₂ (instrument habituellement utilisé avant une expérience MET pour éliminer de la surface de l'échantillon et du porte-objet les contaminants hydrocarbonés). Un dépôt classique sous faisceau d'ions est ensuite réalisé pour protéger la région à extraire. La suite de la préparation suit le protocole de préparation d'échantillon décrit au chapitre II jusqu'à son collage sur la grille TEM. A noter que l'échantillon est extrait selon la direction indiquée sur la Figure VI-2 a), ce qui assure que la largeur de la ligne de reprise de contact (TiN/Ti) soit inférieure à la longueur de la lame TEM finale pour éviter un contact avec la grille (Figure VI-2 b)).

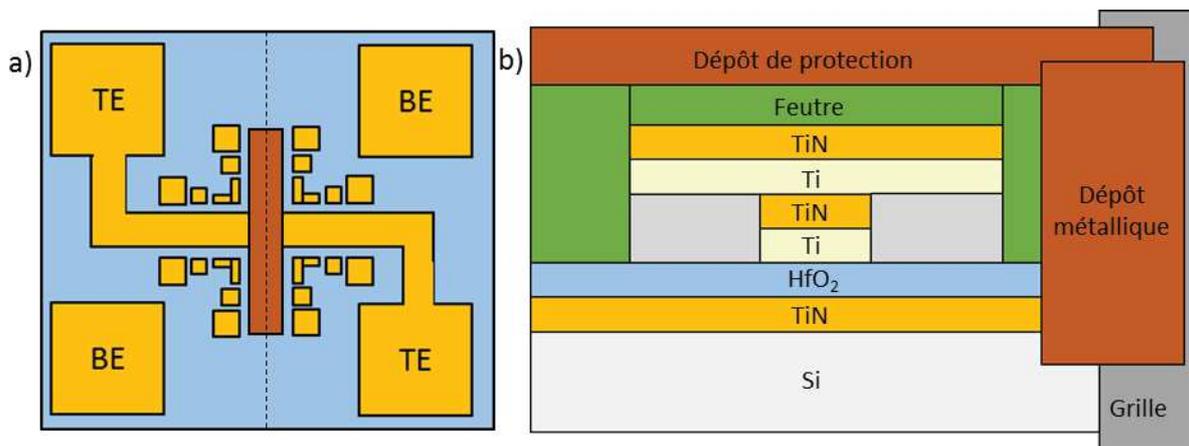


Figure VI-2: a) Vue de dessus de l'échantillon après dépôt protecteur. La ligne en pointillé indique la direction d'extraction de la lame TEM ; b) Schéma de lame TEM après dépôt métallique pour contacter l'électrode inférieure. Après le dépôt métallique, le feutre et le dépôt de protection ionique sont éliminés.

Une fois la lame collée, ses faces sont nettoyées à 16 kV avant de réaliser des dépôts métalliques pour contacter l'électrode inférieure et la grille TEM (Figure VI-2 b)). La lame est ensuite amincie au niveau de la cellule jusqu'à l'épaisseur voulue (environ 100 nm) en prenant bien soin de finir l'amincissement avec une étape de nettoyage à basse tension (2 kV). Cette étape est nécessaire pour enlever la couche d'amorphe (contenant des ions Ga) formée par le FIB en surface de la lame, qui peut être à l'origine de courants de fuites importants. L'étape suivante consiste à enlever la couche de protection, composée d'une couche de feutre et d'un dépôt métallique. Pour cela, la grille est placée sur un porte-objet TEM classique et insérée dans le nettoyeur plasma pour enlever la couche de feutre. La grille TEM est ensuite réintroduite dans le FIB. Le dépôt métallique, au-dessus de la couche de feutre initiale, est finalement rompu à l'aide du micromanipulateur au plus près de son contact avec la grille pour

donner accès à la reprise de contact (Figure VI-3 a)). Durant cette étape, les images FIB sont limitées pour éviter l'endommagement de la lame mince. La lame est alors prête pour l'expérience de polarisation *in-situ*. Elle est installée dans le microscope. Une première analyse STEM-HAADF et STEM-EELS est menée pour identifier les caractéristiques de la cellule dans l'état de référence et permettre une comparaison avec son état après polarisation. La cellule mémoire est ensuite polarisée. Pour cela, une pointe en tungstène est placée en contact avec la ligne de métal de la reprise de contact. La pointe est positionnée intentionnellement loin du dispositif pour limiter les problèmes de contrainte mécanique (Figure VI-3 b)). Les contraintes induites par la pointe posée directement sur la mémoire peuvent modifier l'état des couches et ainsi perturber la mesure électrique. L'opération de FORMING est réalisée avec un courant de compliance de 100 μA (Figure VI-3 c)). Le changement de résistance est obtenu pour une tension V_{FORMING} de 2,75 V.

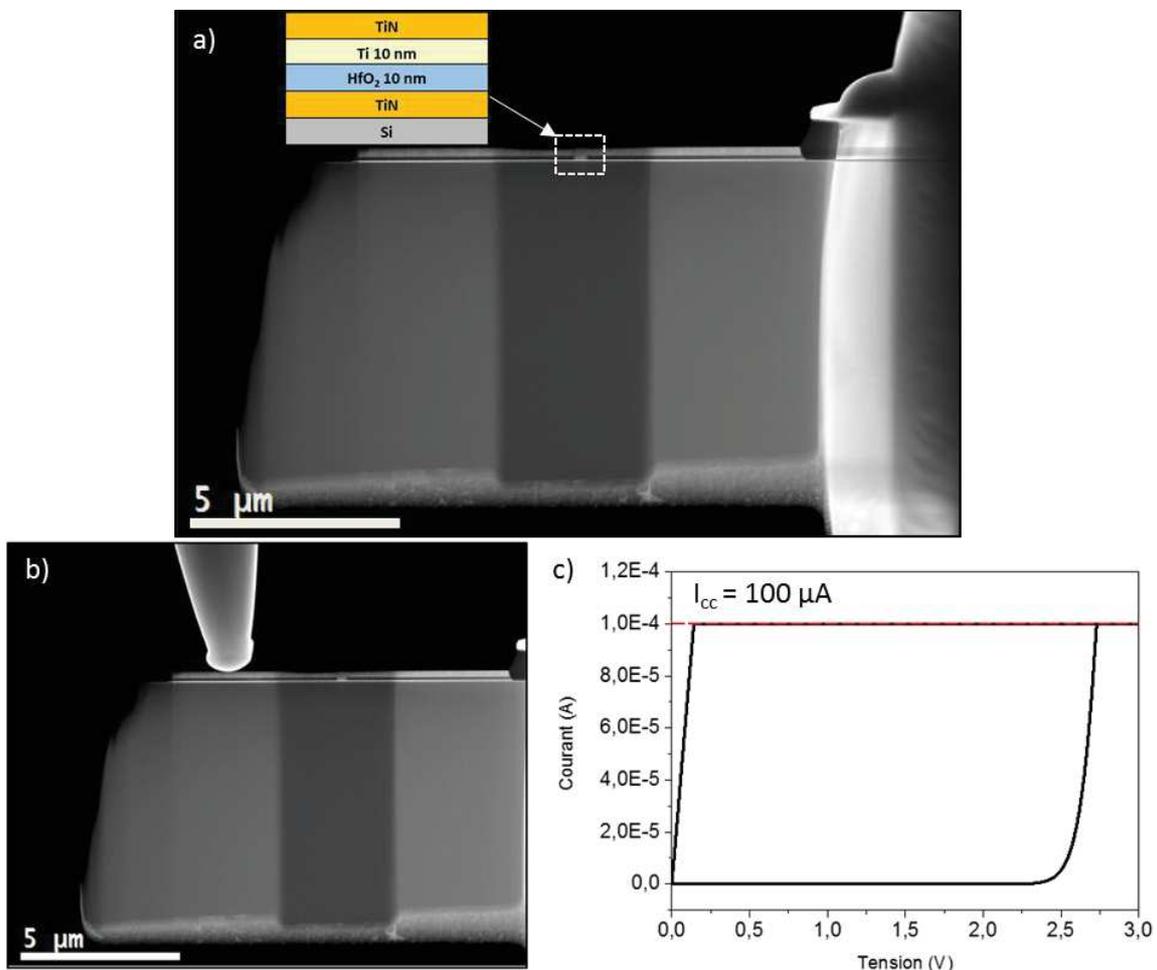


Figure VI-3: a) Image STEM-HAADF de la lame TEM après suppression du dépôt protecteur ; b) Image du contact électrique entre la pointe et la reprise de contact de la cellule 1 ; c) Courbe I(V) de l'opération de FORMING *in-situ*. La ligne rouge définit la valeur du courant de compliance appliqué (100 μA).

VI-D. Caractérisation de la polarisation *in-situ*

La cellule mémoire est caractérisée avant et après chaque commutation de résistance. Un dispositif de 200 nm est préféré aux plus petites dimensions utilisées dans les chapitres précédents pour éviter les endommagements observés pour les dispositifs de 50 nm et 80 nm, notamment les déformations importantes de l'électrode supérieure. L'analyse EELS a été focalisée sur les seuils de basse énergie O-K et Ti-L_{2,3} compte-tenu des propositions actuelles sur le processus de commutation, basées sur la migration de lacunes d'oxygène voire du métal de l'électrode supérieure. Par ailleurs, au moment de la mise en place de cette expérience *in-situ*, nous n'avions pas encore identifié l'effet de la polarisation sur la migration des atomes d'Hf. C'est pourquoi, l'acquisition du seuil de haute énergie Hf-M_{2,3}, (1662 eV) qui nécessite un temps d'acquisition plus long que celui des seuils Ti-L_{2,3} et O-K (domaine 400-600 eV) et complique la procédure expérimentale, n'a pas été intégrée dans le plan d'expérience.

VI-D-1. Topographie et état chimique de la cellule avant et après polarisation *in-situ*

La topographie et l'état chimique de la cellule mémoire dans son état de référence qu'illustrent l'image HAADF et les cartographies élémentaires de la Figure VI-4 a)-e) ont les mêmes caractéristiques que la cellule mémoire de taille similaire présentée au chapitre II. Sur l'image HAADF, toutes les couches de l'empilement sont clairement mises en évidence avec des interfaces abruptes. L'épaisseur des couches actives (Ti et HfO₂) est confirmée (10 nm). L'effet de la sur-gravure est visible au niveau des flancs de la couche de titane. Les cartographies N, Ti et O correspondantes (Figure VI-4 b)-d)) confirment la localisation des éléments dans chacune de leur phase (image RVB, Figure VI-4 e)) avec cependant la signature d'une oxydation de la couche de titane de l'électrode supérieure ainsi que la signature d'une oxydation encore plus marquée des flancs de cette électrode (TiN/Ti). Les profils de concentrations élémentaires rendent compte de la stœchiométrie constante dans chaque couche. Le rapport O/Ti dans la couche TiO_x est 0.2 et il est 4 fois plus important au niveau des flancs (Figure VI-5 c)).

Par comparaison avec les résultats obtenus sur la cellule dans son état vierge, l'image STEM-HAADF de la cellule après polarisation *in-situ* met en évidence une déformation localisée principalement sur la gauche du dispositif (Figure VI-4 f)). L'ensemble de la cellule, depuis la reprise de contact jusqu'au substrat de silicium, semble affaissé sur son côté gauche. La partie droite de la cellule ne semble pas perturbée. Cela se retrouve sur les cartographies élémentaires. La répartition des éléments dans la partie droite du dispositif est similaire à celle de la référence sauf la couche TiO_x qui est plus oxydée (O/Ti =0.3, Figure VI-5 h)). Ce qui est remarquable sur la partie gauche du dispositif, outre

l'affaissement, est l'apparition d'une région en particulier dans la couche HfO_2 où le Ti est présent, formant un canal reliant l'électrode supérieure à l'électrode inférieure. En fait, si on examine les profils de concentration horizontaux, on se rend compte que le Ti est présent quasiment partout dans la couche mais d'autant plus que l'on se déplace vers la gauche de la cellule. Sur ce front croissant se superposent des sauts d'intensité (Figure VI-5 i)) dont un bien plus intense qui correspond au canal observé sur la cartographie du Ti. Sur ces profils de concentration horizontaux, on peut remarquer aussi que l'azote a diffusé dans la couche TiO_x . Cela se retrouve sur les profils perpendiculaires aux couches de la Figure VI-6 où on voit bien que le front d'azote s'est rapproché de l'interface $\text{TiO}_x/\text{HfO}_2$ par rapport à la situation dans la cellule à l'état vierge. Parallèlement, la diminution de l'intensité du profil du titane dans la couche TiO_x au profit de l'augmentation de sa concentration dans la couche HfO_2 est très nette de même que, réciproquement, la diminution de l'intensité du profil de l'oxygène dans la couche HfO_2 au profit de l'augmentation de sa concentration dans la couche TiO_x (Figure VI-5). L'affaissement du côté gauche de la cellule est signé par le décalage de la position de l'interface HfO_2/TiN dans le profil (Figure VI-6 g)).

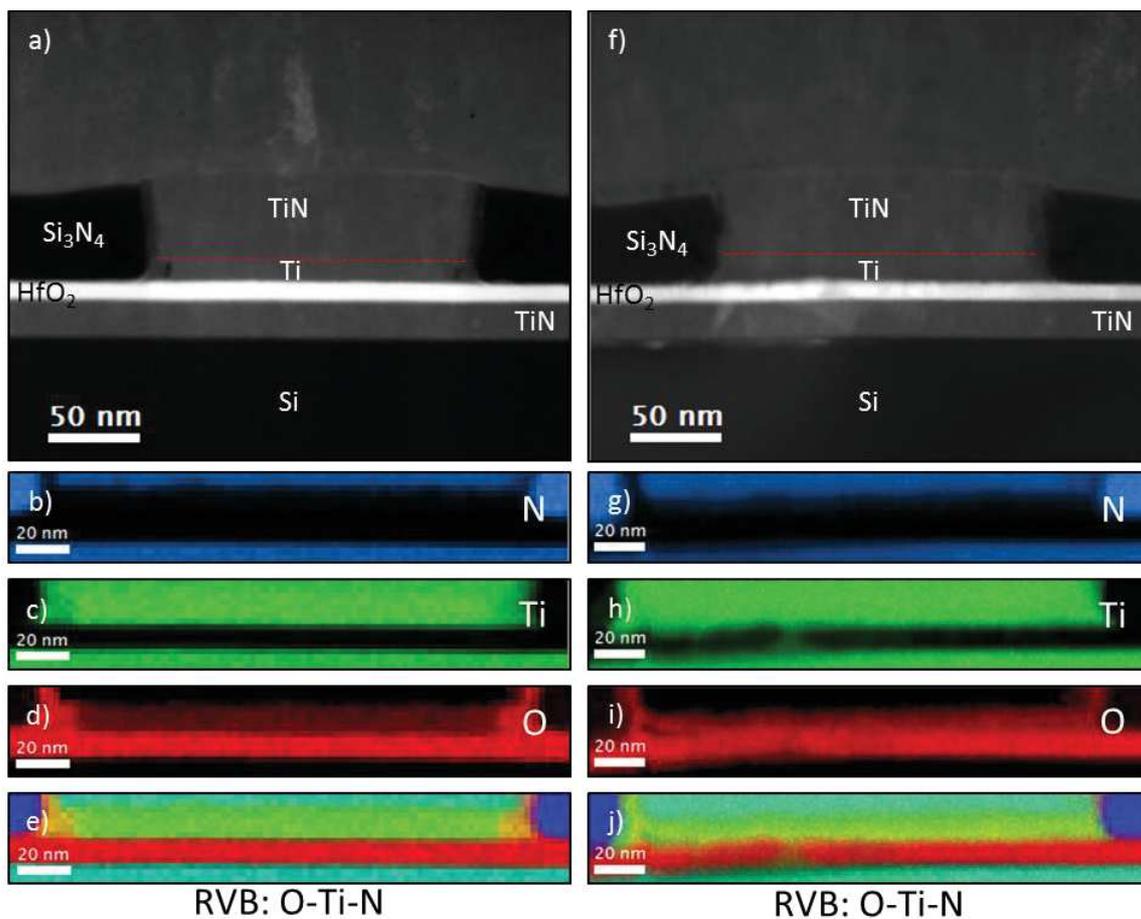


Figure VI-4: Images STEM-ADF de la cellule mémoire a) avant et f) après FORMING. Les lignes en pointillés rouges représentent les interfaces TiN/Ti . Cartographies EELS : b)-g) de l'azote, c)-h) du titane et d)-i) de l'oxygène avant (b, c et d) et après (g, h et i) FORMING. Images RVB construites à partir des cartographies b)-d) et h)- j) respectivement.

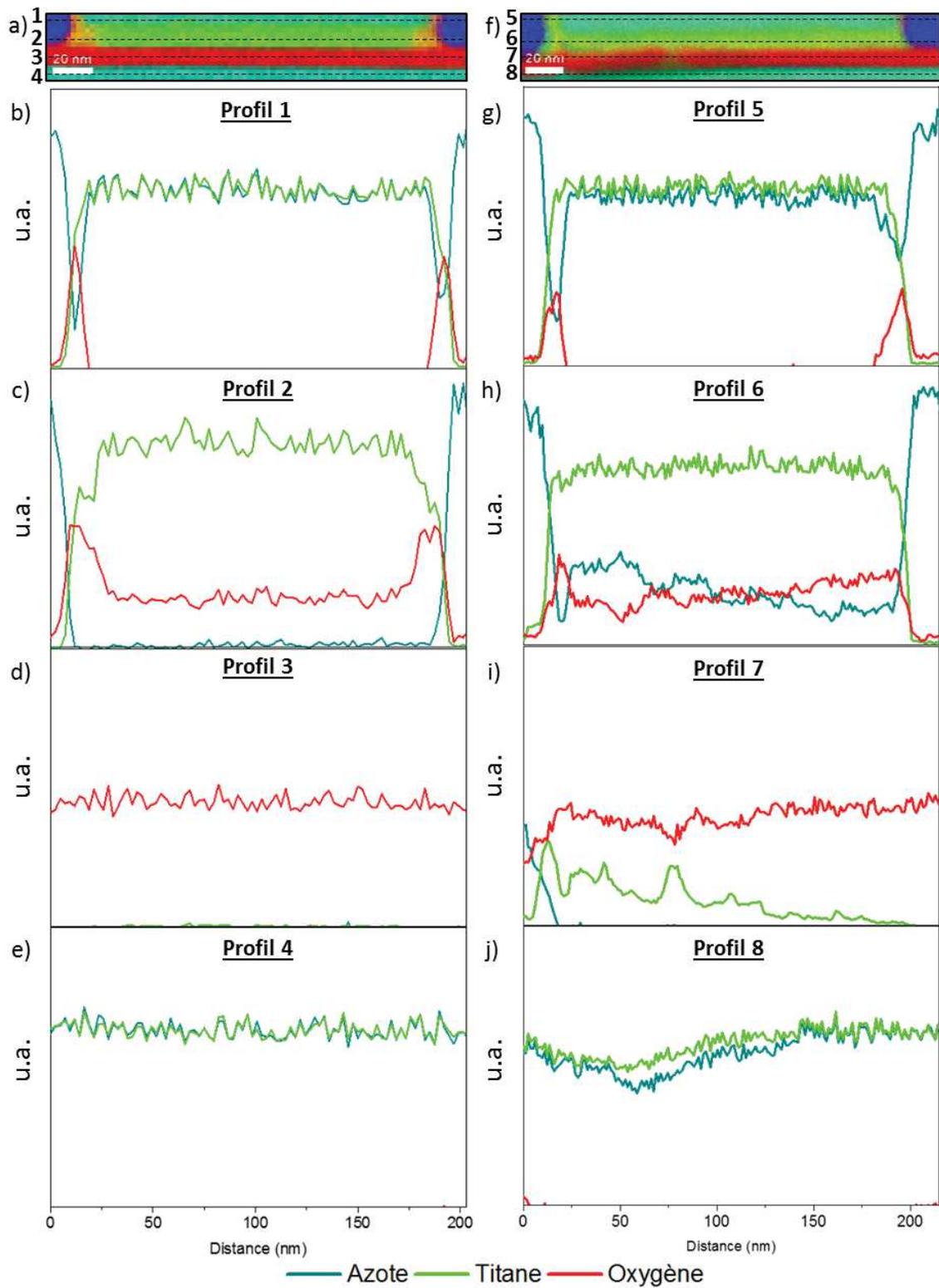


Figure VI-5: Images RVB de la cellule mémoire a) avant et f) après FORMING indiquant les positions d'extraction des profils. Profils élémentaires transversaux extraits respectivement dans : b) et g) le TiN de l'électrode supérieure, c) et h) le Ti, d) et i) HfO₂ et e) et j) le TiN de l'électrode inférieure de la cellule avant et après FORMING, respectivement.

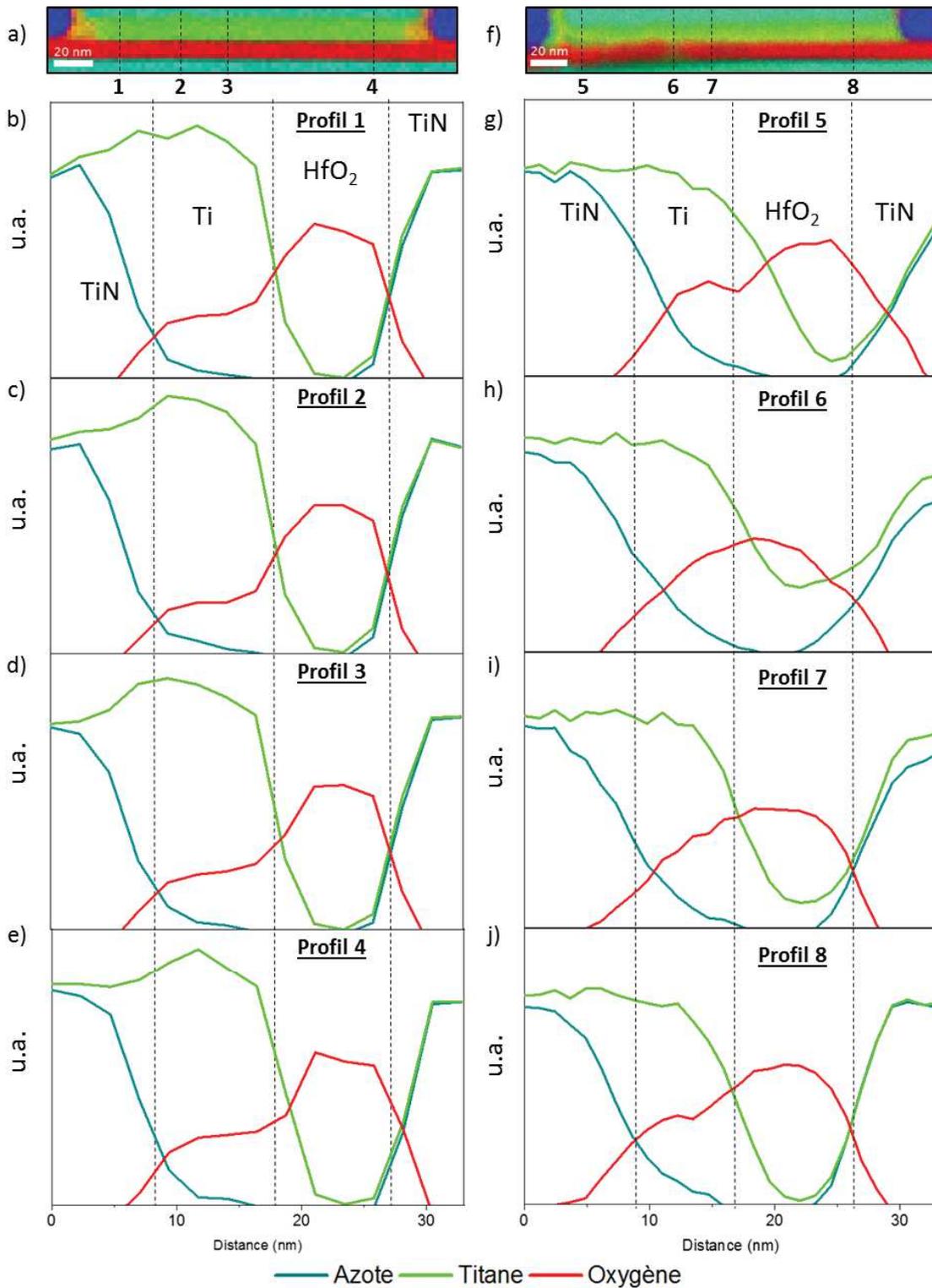


Figure VI-6: Images RVB de la cellule mémoire a) avant et f) après FORMING indiquant les positions d'extraction des profils. Profils élémentaires perpendiculaires aux couches extraits respectivement aux mêmes positions de la mémoire avant et après FORMING. Pour les profils après FORMING, le profil 8 obtenu à partir de la partie droite très peu perturbée de la mémoire sert de référence pour positionner les interfaces TiN/Ti/HfO₂/TiN. Les profils 2 et 6 sont extraits au niveau de la position du canal de Ti mis en évidence après FORMING.

VI-D-2. Discussion

En résumé, une migration de titane dans la couche d'oxyde d'hafnium est mise en avant après l'opération de FORMING *in-situ* de la cellule mémoire. Cette migration est importante et touche une large partie du dispositif. Localement, une région plus riche en titane est observée. Elle connecte l'électrode supérieure à l'électrode inférieure et forme un chemin privilégié pour le passage du courant. Cette migration s'accompagne d'une diffusion des atomes d'oxygène vers l'électrode supérieure. L'oxyde d'hafnium étant sous-stœchiométrique en oxygène, il est possible qu'il participe également à la conduction du courant. En effet, il a été montré que les sous-oxydes HfO_x possèdent un caractère métallique ou semi-métallique pour $x \leq 1.5$ [Kan-Hao 2014]. McKenna a également montré à travers des simulations *ab initio* à température nulle que HfO_x ($0.2 < x < 2$) peut se décomposer en $\text{HfO}_{0.2}$ et en HfO_2 monoclinique [McKenna 2014]. Localement, ce type de réorganisation crée des régions conductrices qui peuvent participer à la conduction.

Nous sommes bien conscients qu'un effet de chauffage local, induit par le courant traversant la pointe, peut se produire. Nous le commentons dans la partie suivante.

VI-D-3. Commentaires sur l'opération de RESET *in-situ*

Après l'analyse STEM-EELS, nous avons essayé de réaliser l'opération de RESET *in-situ*. La pointe est de nouveau placée en contact avec la reprise de contact de la cellule mémoire. La lame TEM est encore intacte à ce moment-là. Une tension négative est appliquée pour obtenir l'état HRS. La chute de courant qui caractérise l'opération de RESET n'est pas observée lors de la mesure électrique. En parallèle, la lame TEM a fortement été endommagée par la mesure électrique (Figure VI-7). Le substrat de silicium, l'électrode inférieure, la couche de HfO_2 et le nitrure de silicium semblent avoir fondu sur une région proche de la pointe. Ceci entraîne un affaissement de l'empilement dans cette zone fortement impactée. Des effets thermiques importants sont certainement responsables. De mauvais contacts entre la pointe et l'échantillon peuvent introduire des résistances en série qui, lorsque le courant les traverse, dissipent une chaleur importante. Kamaladasa *et al.* ont d'ailleurs montré que la température peut atteindre 1000 K au niveau du contact entre la pointe et le matériau lors d'expérience *in-situ* avec ce type de porte-objet [Kamaladasa 2015]. Cet échauffement local peut jouer un rôle important dans les observations sur l'opération de RESET et dans une moindre mesure sur celle du FORMING, en amplifiant la migration de Ti par exemple.

Cette étude de la polarisation *in-situ* TEM n'est donc pas complète. Cependant, elle nous donne des informations sur l'effet du FORMING sur la mémoire. Les observations faites dans cette étude, bien

que potentiellement amplifiées par un effet thermique, concordent avec les résultats du chapitre précédent. Cette expérience montre bien la complexité de ce type d'étude. Il s'agit de la première expérience *in-situ* sur cet empilement mémoire. Elle nous a également permis de mettre en avant des points critiques (préparation d'échantillon, conductivité de la pointe, « force » d'appui de la pointe sur la lame et contrôle du contact pointe-lame) à maîtriser pour optimiser les études *in-situ* suivantes. Malheureusement, nous n'avons pas pu réitérer ce type d'expérience, le porte-objet s'étant endommagé lors d'expérience annexe.



Figure VI-7: Image STEM-HAADF de la lame TEM après l'opération de RESET.

VI-E. Conclusion

Avec pour but d'étudier sur un même échantillon les différents états d'une cellule mémoire pour en comprendre les mécanismes fondamentaux, nous avons réussi à montrer une approche relativement aboutie d'étude *in-situ* bien que les états de la mémoire après RESET/SET n'aient pas pu encore être observés. Travailler en mode *in-situ* garantit que l'étape de préparation de la lame FIB n'aura pas perturbé l'état électrique de la cellule polarisée ex-situ. Une lame mince utile a été préparée à partir d'une cellule 1R moyennant l'adaptation de la configuration de la lame par rapport à la nécessité de

contacter l'électrode supérieure avec une pointe conductrice. Après l'étape de FORMING, un chemin à base de Ti traversant la couche HfO_2 a été mis en évidence, qui peut être à l'origine du passage de l'état HRS à l'état LRS de la cellule. Les effets d'échauffement sous pointe restent encore à mieux contrôler. La possibilité de comparer l'état vierge et l'état après polarisation d'une même cellule ainsi que l'accès à des informations complémentaires sur l'état chimique, voire même la structure électronique à l'échelle nanométrique justifie les efforts menés actuellement dans le domaine de *l'in-situ* sous champ électrique.

Conclusions de l'étude

Depuis une vingtaine d'années, la démocratisation d'internet et des smartphones a placé le numérique à la portée de tous. Le numérique a pris une place de plus en plus importante dans la vie de tous les jours. Le développement des technologies du numérique a fait apparaître un grand nombre de nouvelles applications électroniques embarquées, entraînant une explosion du besoin de stockage de données. Le développement des performances des mémoires et des moyens de stocker l'information est devenu un enjeu majeur du secteur de la microélectronique. La mémoire non volatile, notamment la mémoire FLASH, est devenue un élément indispensable dans les systèmes électroniques modernes. Cependant leur intégration dans les nœuds technologiques 28 nm et futurs pose actuellement problème. De nombreuses technologies alternatives, appelées mémoires émergentes, ont vu le jour pour essayer de remplacer la mémoire FLASH. Parmi ces mémoires émergentes, les OxRRAM, dont le principe repose sur le changement de résistance d'un empilement M-I-M (métal-isolant-métal), présentent des performances intéressantes. Néanmoins, cet empilement connaît actuellement un point bloquant majeur. La variabilité de l'état HRS à haute endurance l'empêche d'atteindre des performances aux moins équivalentes aux mémoires FLASH actuelles. La compréhension du mécanisme de commutation est un enjeu majeur pour continuer à optimiser ces dispositifs mémoires.

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié la commutation de résistance d'un empilement TiN/Ti/HfO₂/TiN choisi au CEA-LETI par rapport à ses performances et à sa facilité d'intégration. Une analyse bibliographique de l'état de l'art de la compréhension du mécanisme de commutation, notamment dans le cas de l'oxyde HfO₂, a été réalisée. Un consensus clair est que le mécanisme de commutation repose sur la formation/destruction d'un filament conducteur dans la couche d'oxyde connectant les deux électrodes. Le modèle largement accepté par la communauté décrit le filament conducteur comme constitué de lacunes d'oxygène. De nombreux modèles ont été proposés pour décrire un mécanisme de commutation basé sur la création/annihilation et/ou migration des lacunes et anions d'oxygène. Plusieurs formes du filament conducteur sont proposées : filament cylindrique de rayon constant qui se rompt au niveau de l'électrode inférieure lors du RESET (modèle de barrière) ou filament avec une constriction (modèle de constriction) qui se rompt au centre du filament, par exemple. Les preuves expérimentales de l'existence du nanofilament sont basées sur des méthodes de caractérisation à l'échelle de la taille du filament, nanométrique, essentiellement la tomographie par C-AFM et la MET analytique. Dans ce dernier cas, l'utilisation de la spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons (EELS) dans le domaine des faibles pertes d'énergie permet de montrer de façon indirecte que des filaments de quelques nanomètres de large, soit déficients en O, soit riches en élément métallique issu de l'électrode supérieure, constituent le chemin conducteur. Un mécanisme

de commutation de résistance dépendant du courant de compliance, unifiant ces deux propositions, a été avancé sur la base de mesures électriques accompagnée d'analyses TEM. Dans ce mécanisme, en dessous d'un certain courant de compliance, les lacunes d'oxygène sont les défauts responsables de la formation d'un chemin de percolation et si ce courant de compliance est augmenté, la migration des atomes métalliques de l'électrode supérieure le long de la région appauvrie en oxygène a lieu.

Dans ce contexte d'expériences en MET, nous avons choisi de travailler sur un empilement réel obtenu par des procédés de la microélectronique réalisés dans les salles blanches du Leti. Notre objectif était d'apporter des éléments de compréhension par rapport aux modifications physico-chimiques qui s'opèrent lors des différentes étapes du fonctionnement d'une mémoire (FORMING, RESET). L'approche choisie a été de travailler sur des cellules mémoires structurées au niveau de l'électrode supérieure (taille du point mémoire < 200nm) pour confiner la zone de conduction dans un volume fini compatible avec la MET. L'empilement TiN/Ti/HfO₂/TiN, a ainsi été intégré dans différentes architectures (1R C-AFM, 1R « classique » et 1T1R) qui ont évolué au cours de la thèse pour améliorer les méthodes de polarisation, notamment le contrôle du courant de compliance (C-AFM, banc de mesure). Des lames minces MET ont été préparées à partir des cellules polarisées par faisceau d'ions focalisés avec une méthode « face arrière ». Elles sont ensuite analysées par les techniques de la MET en mode balayage, avec une sonde de taille atomique et un pas d'analyse nanométrique ou sub-nanométrique, de façon à obtenir des images HAADF et les cartographies EELS élémentaires N, Ti, O et Hf correspondantes. Le traitement quantitatif pour obtenir les cartographies permet de les comparer entre elles de façon quantitative. L'analyse de ces cartographies et des profils de concentration qui en ont été extraits a été systématique. L'analyse préliminaire des structures fines du spectre de faibles pertes d'énergie (LL) et aux seuils O-K et Ti-L_{2,3} a aussi été mise en œuvre.

Les résultats obtenus sur les différentes architectures sont directement liés à la manière de polariser les mémoires. Les modifications associées aux changements de résistance observés sur ces architectures ont été étudiées au niveau de la composition chimique, la morphologie et la structure électronique.

Dans le chapitre III, nous avons étudié la commutation de résistance par polarisation sous AFM en mode conducteur de deux empilements TiN/Ti/HfO₂/TiN (1R C-AFM, point mémoire 80 nm) pour deux courants de compliance (100 et 400 μ A). L'AFM est utilisé pour repérer les cellules mémoires de petites dimensions et pour appliquer un courant de manière localisée. La formation d'un chemin enrichi en Ti au sein de la couche HfO₂ a été pressenti pour la cellule polarisée avec le courant de compliance le plus faible et confirmée pour la cellule mémoire polarisée avec un courant de compliance 4 fois plus grand.

Ce chemin, riche en métal, connecte l'électrode supérieure à l'électrode inférieure et la concentration en titane est estimée 3 fois supérieure pour le courant de compliance élevé. Sur la cartographie élémentaire 2D du Ti, la zone enrichie en Ti a une forme en entonnoir dont la largeur près de l'électrode supérieure est de quelques dizaines de nanomètres et près de l'électrode inférieure de quelques nanomètres. Dans cette configuration, l'opération de RESET n'est pas observée.

Dans le chapitre IV, nous avons étudié une nouvelle architecture permettant la polarisation des dispositifs sur banc de mesure car elle possède des reprises de contact déportées de taille macroscopique. Des cellules de taille 50 et 80 nm ont été étudiées (1R 50 et 1R 80). Les résultats des mesures électriques très variables n'ont pas permis l'étude systématique envisagée initialement. Les images des lames TEM ont montré des états d'endommagement de l'électrode supérieure des cellules mémoire. Cependant, deux cellules 1R 80 quasiment intègres ont pu être étudiées plus en détail, l'une après FORMING et l'autre après RESET. Après FORMING, l'état LRS est obtenu par migration/diffusion corrélée de titane et d'azote (TiN_x , $x < 1$) dans la couche d'oxyde d'hafnium. Cette migration se manifeste par la formation de canaux dans les cartographies élémentaires 2D reliant l'électrode supérieure à une zone étendue sous-oxydée, riche en Hf, au niveau de l'électrode inférieure. Cette déficience en oxygène est associée à une diffusion d'oxygène depuis HfO_2 jusqu'à l'électrode supérieure. Après RESET, nous observons un « repli » des espèces métalliques au sein de la couche HfO_2 réoxygénée. Ce repli forme un bourrelet de surconcentration en Ti et N séparé de l'électrode inférieure par une zone de constriction appauvrie en éléments métalliques. Dans cette architecture 1R « classique », le courant de compliance est difficilement maîtrisable. Des « overshoots » importants sont observés lors des mesures électriques ce qui peut expliquer l'endommagement marqué des cellules mémoire. Les forts courants qui ont traversé les empilements ont certainement ajouté un effet Joule forçant la diffusion des éléments et leur mixage (Hf présent dans l'électrode supérieure et N diffusant avec le Ti dans HfO_2) en plus de la migration des ions sous l'effet du champ électrique.

Dans le chapitre V, nous avons étudié une architecture 1T1R qui a l'avantage d'intégrer un transistor avec la cellule mémoire, ce qui permet un contrôle optimal du courant dans la cellule et d'éviter le phénomène d'« overshoot ». L'empilement mémoire se distingue des précédents par son architecture qui définit une surface de grande dimension, $6400 \mu m^2$. Il est caractérisé par une caractéristique électrique $I(V)$ remarquable, à savoir une signature d'un double FORMING qui engendre une bonne stabilité de l'état HRS. Cette architecture définit un lieu de croisement des reprises de contact des électrodes supérieure et inférieure ($400 \times 400 nm$) duquel a été prélevée la lame TEM étudiée. L'étude STEM-EELS révèle un mécanisme cohérent avec celui du chapitre précédent. Dans ce cas, la migration seule de titane dans la couche de HfO_2 connectant l'électrode supérieure à l'électrode inférieure ainsi

que la présence d'une zone déficiente en oxygène et riche en Hf à l'interface HfO_2/TiWN rendent compte de l'état LRS après FORMING. Ces observations laissent penser qu'un chemin déficient en oxygène initié à l'interface HfO_2/TiWN s'est développé jusqu'à l'électrode supérieure [Dirkmann 2018] avant que le titane ne migre comme suggéré par le modèle proposé par Pey *et al* [Pey 2017].

Le dernier chapitre illustre une première étude de polarisation réalisée sur une lame TEM vierge à l'intérieur du microscope. L'expérience *in-situ* utilise un porte-objet dédié avec une pointe conductrice dont le déplacement est géré par un élément piézoélectrique. Elle a nécessité l'adaptation de la préparation de la lame TEM pour permettre de venir contacter l'électrode supérieure avec la pointe. Les résultats mettent en avant une migration importante du Ti de l'électrode supérieure dans HfO_2 . Un effet d'échauffement sous pointe a été identifié qui a probablement joué un rôle dans la diffusion du Ti. Cette expérience a permis de prouver la faisabilité de ce type d'approche tout en éclairant les points critiques à améliorer. Le protocole expérimental, d'un point de vue de la préparation d'échantillon et des mesures électriques, est maintenant maîtrisé.

D'un point de vue général, ce travail de thèse a permis de mettre en avant le rôle important de l'électrode supérieure dans une OxRRAM. La migration du métal de l'électrode a toujours été mise en évidence en plus de la formation de zones déficientes en oxygène du côté de l'électrode inférieure. Nous retenons l'hypothèse qu'un chemin de conduction déficient en oxygène précède la formation du chemin conducteur à base d'élément métallique (Figure « conclusion »). Cette hypothèse n'est actuellement que peu envisagée dans la littérature. Ce résultat n'est cependant pas à généraliser car le choix du couple électrode/oxyde joue un rôle important sur les propriétés de la mémoire et son mode de commutation.

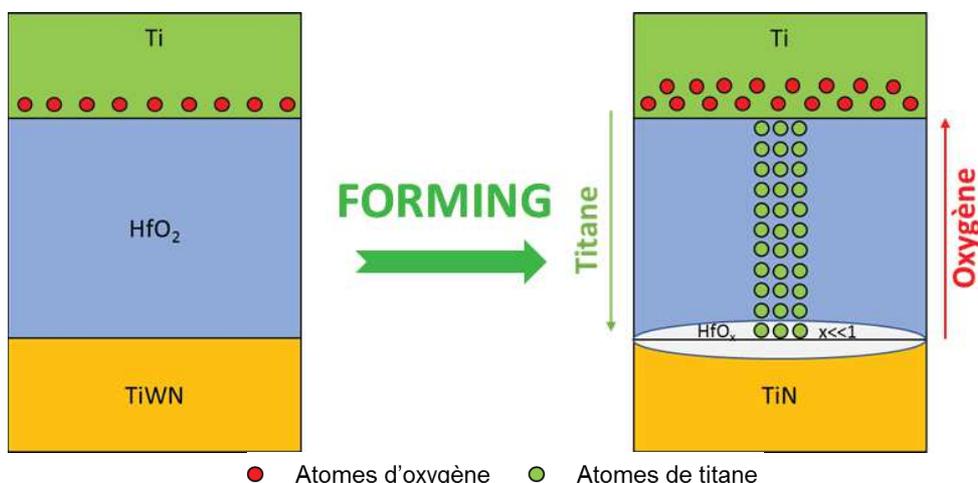


Figure « conclusion » : Schéma bilan du changement de résistance lors de l'opération de FORMING.

Perspectives

Le problème majeur rencontré dans ce travail de thèse fut le contrôle du courant lors des mesures électriques. Cet aspect est important car c'est lui qui va permettre le bon fonctionnement des cellules mémoires (cyclage, contrôle du courant de compliance). L'étude de cellule mémoire intégrée avec un transistor est donc une nécessité. Des échantillons 1T1R avec des dimensions compatibles sont actuellement disponibles au CEA-LETI. Leur étude plus systématique pourra facilement apporter de nouveaux éléments de compréhension du mécanisme de commutation de résistance.

L'analyse en microscopie pourrait être approfondie. Il serait intéressant d'obtenir des informations sur la cristallinité de la couche HfO_2 sur chaque cellule mémoire. Ceci permettrait peut-être de corrélérer la position des chemins de conduction avec celles des joints de grains. Une étude poussée des structures fines LL et de l'ELNES O-K, couplée avec des simulations de spectres EELS, pourrait également apporter une aide précieuse pour l'interprétation des modifications de signatures mises en évidence dans les zones de migration.

Les études EELS, bien que très puissantes, n'apportent que des informations en 2D. Il serait intéressant de pouvoir sonder le volume dans la région d'intérêt. Pour cela, nous pouvons imaginer faire des expériences de tomographie EDX couplées avec des expériences en sonde atomique tomographique sur des échantillons de petite taille. Ces deux techniques apporteraient des informations en 3D sur la zone de conduction. Nous pourrions ainsi obtenir la topographie des canaux imagés en TEM au sein de la matrice HfO_2 .

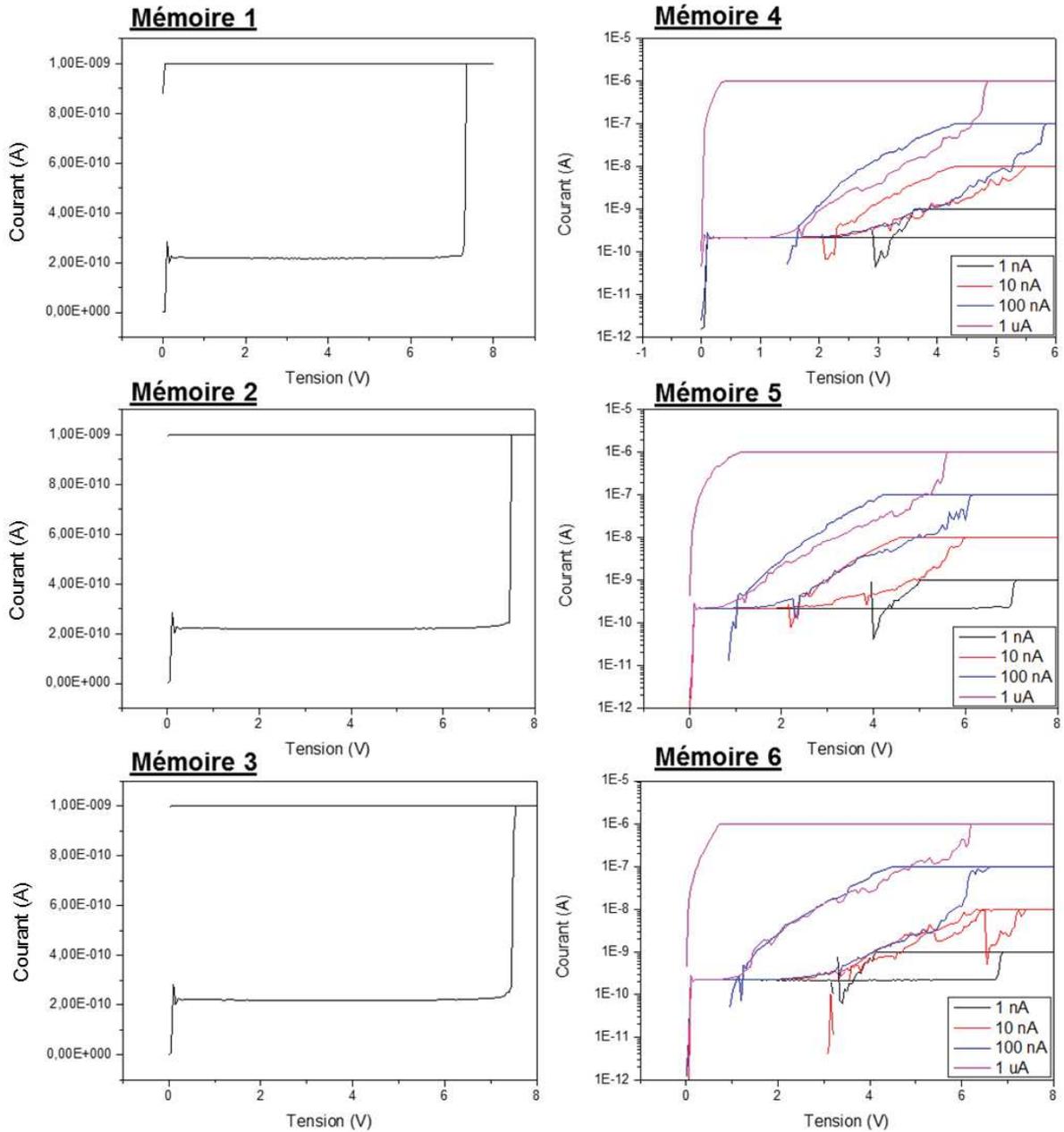
Les étapes critiques de la préparation de lames TEM adaptées à l'expérience *in-situ* et les mesures électriques avec le porte-objet possédant une pointe amovible sont maîtrisées. Les expériences de polarisation TEM *in-situ* vont pouvoir être répétées de façon à ce que tous les états d'une mémoire puissent être étudiés sur une même lame TEM. Il serait également intéressant d'optimiser la préparation FIB d'échantillons pour la polarisation *in-situ* avec le porte-objet fonctionnant avec des lignes de contact (puces). Le même type d'expérience *in-situ* pourrait alors être réalisé tout en évitant les problèmes qu'un contact avec une pointe peut engendrer (effets thermiques importants, stress mécanique). Nous pouvons même imaginer de placer et connecter un transistor sur ces puces pour étudier un dispositif 1T1R *in-situ*.

Finalement, au-delà du cadre de l'étude des OxRRAM, la méthodologie développée dans cette thèse pour l'étude structurale et chimique à l'échelle nanométrique peut s'appliquer à d'autres types de mémoires (CBRAM, PCRAM, FLASH) ou encore aux claquages d'oxydes dans les transistors.

Annexe

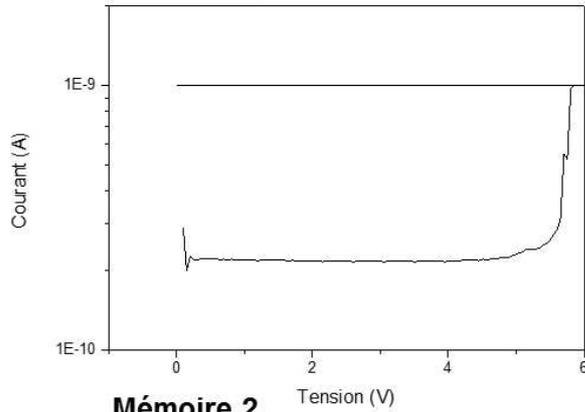
Barrette (6 mémoires) programmée pour le **FORMING** progressif :

- Cellules mémoires **1R 50**

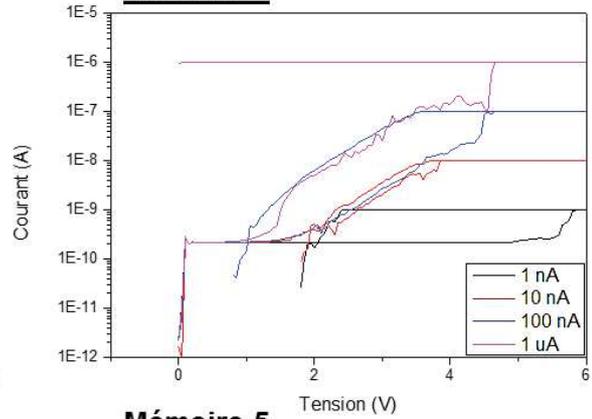


- Cellules mémoires 1R 80

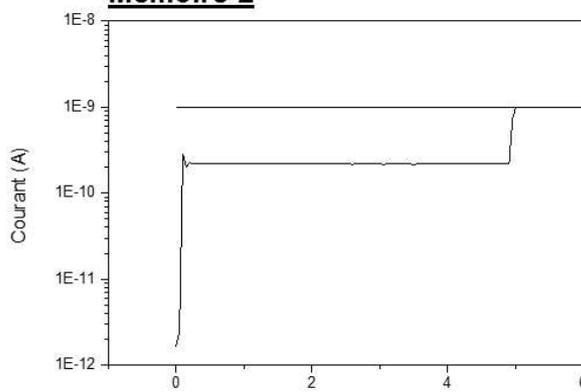
Mémoire 1



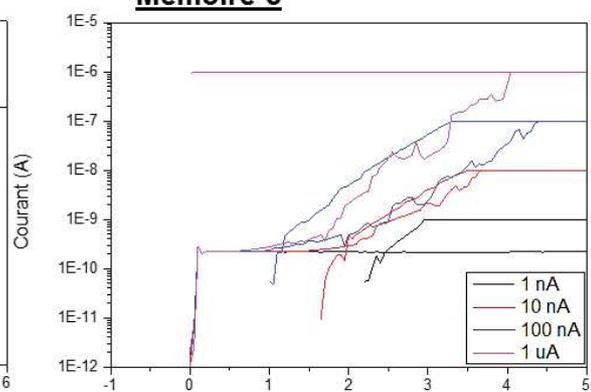
Mémoire 4



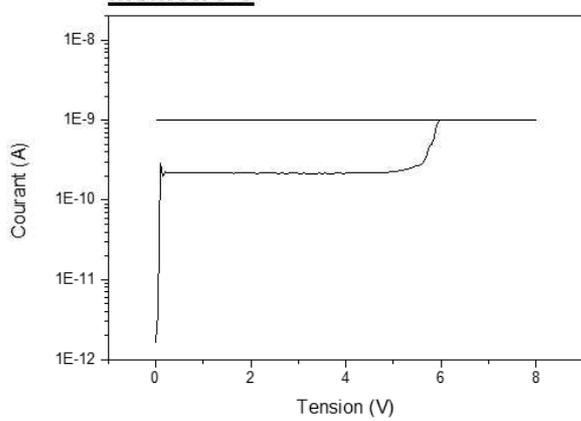
Mémoire 2



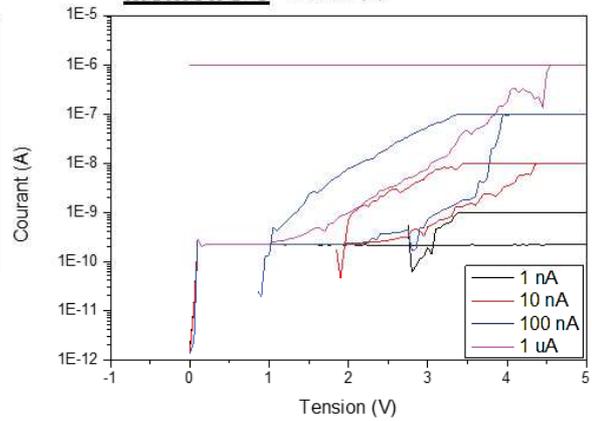
Mémoire 5



Mémoire 3

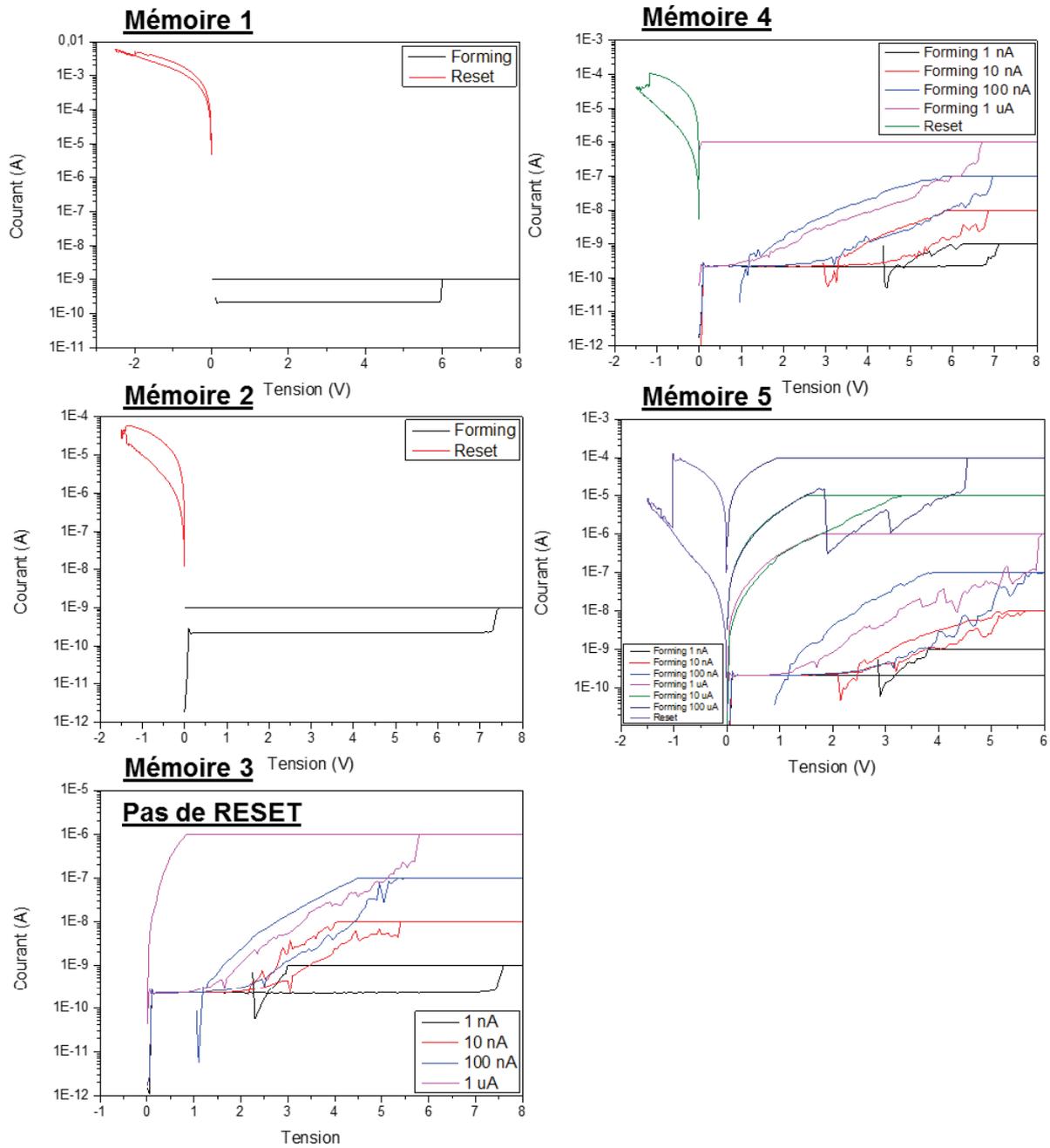


Mémoire 6

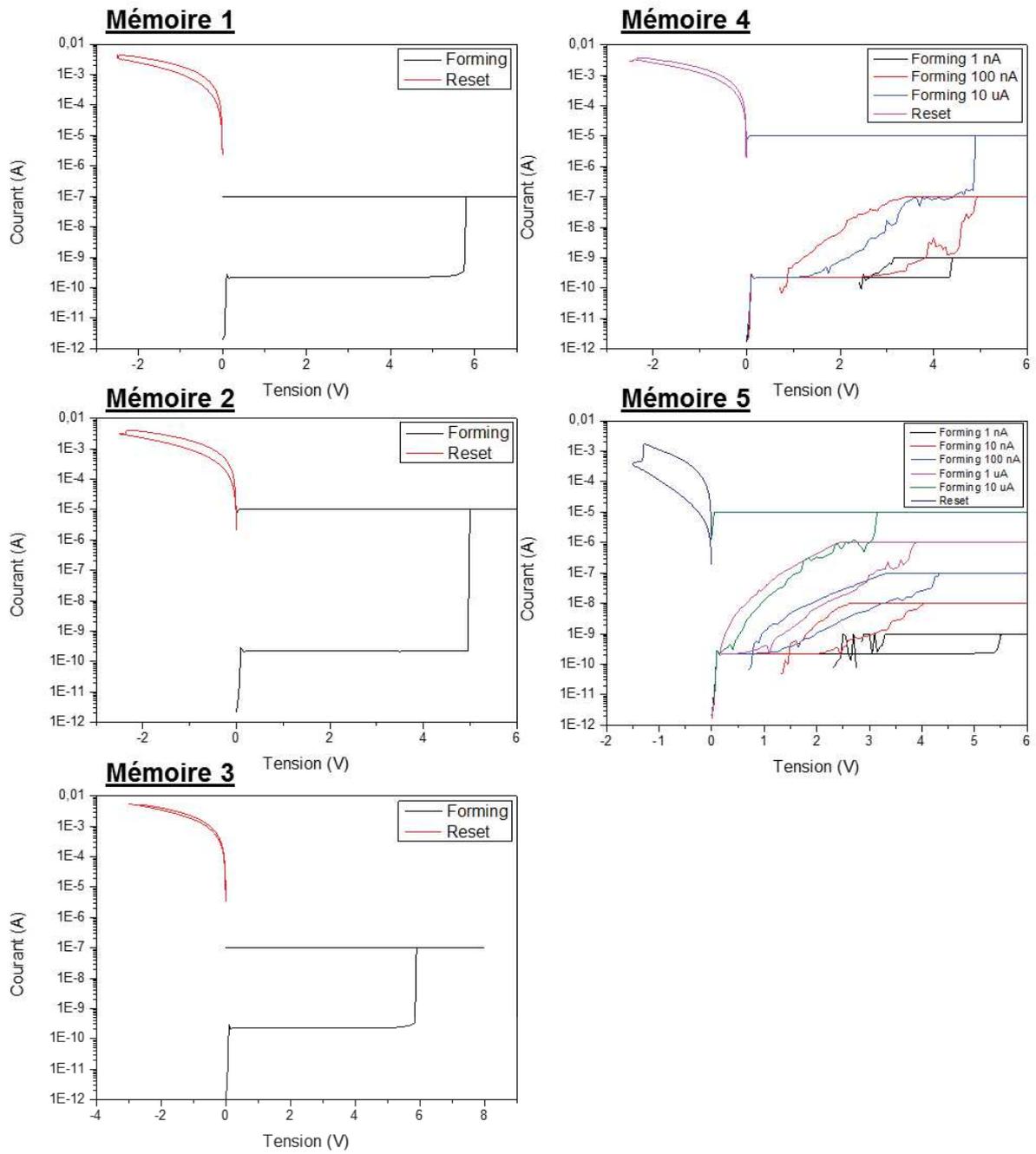


Barrette (6 mémoires programmées avec FORMING progressif) pour **RESET** :

- Cellules mémoires **1R 50** (une cellule en court-circuit)

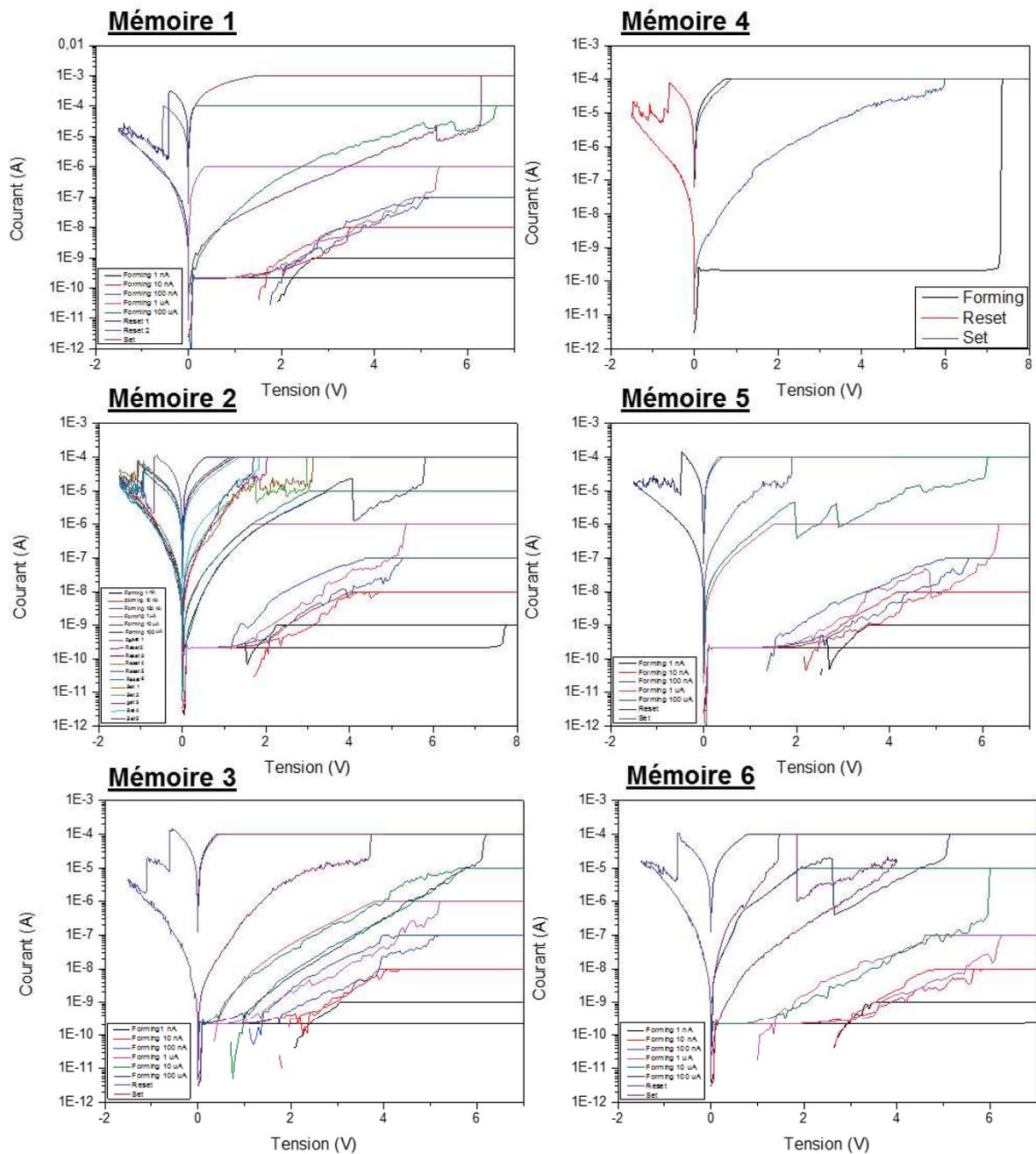


- Cellules mémoires **1R 80** (une cellule en court-circuit)

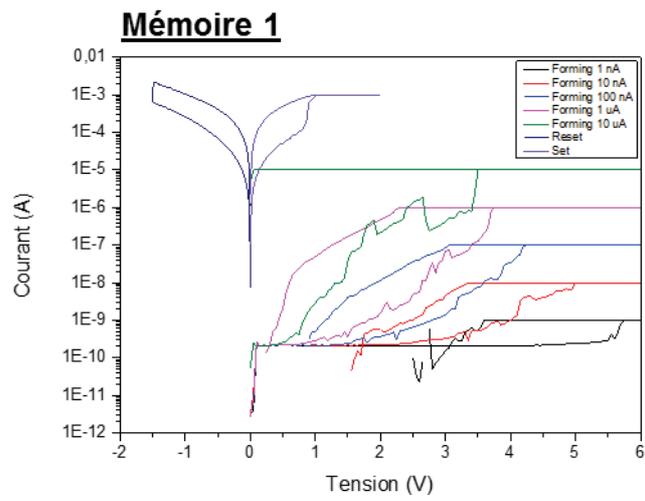


Barrette (6 mémoires programmées avec FORMING progressif) pour SET :

- Cellules mémoires 1R 50



- Cellules mémoires **1R 80** (seulement une cellule à RESET donc une seul SET)



Bibliographie

[Agustin 2005] M. P. Agustin *et al.*, Scanning transmission electron microscopy of gate stacks with HfO₂ dielectrics and TiN electrodes, *Applied Physics Letters* 87, 121909 (2005).

[Arinero 2011] R. Arinero *et al.*, Toward a better understanding of the nanoscale degradation mechanisms of ultra-thin SiO₂/Si films: Investigation of the best experimental conditions with a conductive-atomic force microscope, *Journal of Applied Physics* 110, 014304 (2011).

[Azzaz 2016] M. Azzaz *et al.*, Improvement of performances HfO₂-based RRAM from elementary cell to 16 kb demonstrator by introduction of thin layer of Al₂O₃, *Solid-State Electronics* 125, 182 (2016).

[Baek 2004] I. G. Baek *et al.*, Highly scalable nonvolatile resistive memory using simple binary oxide driven by asymmetric unipolar voltage pulses, in *Electron Devices Meeting, 2004. IEDM Technical Digest. IEEE International* (2004).

[Baik 2004] H.S. Baik, *et al.*, Interface structure and non-stoichiometry in HfO₂ dielectrics, *Applied Physics Letters*, 85, 672 (2004).

[Barci 2016] M. Barci, Electrical characterization and technological optimization of Conductive Bridge RAM (CBRAM) devices to improve performance, speed and reliability, Thèse p. 10, Université Grenoble Alpes, 2016.

[Beck 2000] A. Beck *et al.*, Reproducible switching effect in thin oxide films for memory applications, *Applied Physics Letters* 77, 139 (2000).

[Benoist 2014] A. Benoist *et al.*, 28nm advanced CMOS resistive RAM solution as embedded non-volatile memory, in *IEEE International Reliability Physics Symposium Proceedings* (2014).

[Bersuker 2011] G. Bersuker *et al.*, Metal oxide resistive memory switching mechanism based on conductive filament properties, *Journal of Applied Physics* 110, 124518 (2011).

[Bertaud 2012] T. Bertaud *et al.*, Resistive switching of HfO₂-based Metal–Insulator–Metal diodes : Impact of the top electrode material, *Thin Solid Films* 520, 4551 (2012).

[Bertoni 2006] G. Bertoni *et al.*, Quantification of crystalline and amorphous content in porous TiO₂ samples from electron energy loss spectroscopy, *Ultramicroscopy* 106, 630 (2006).

[Blonkowski 2015] S. Blonkowski *et al.*, Bipolar resistive switching from liquid helium to room temperature, *Journal of Physics D: Applied Physics* 48, 345101 (2015).

[Bocquet 2014] M. Bocquet *et al.*, Robust Compact Model for Bipolar Oxide-Based Resistive Switching Memories, *IEEE Transactions on Electron Devices* 61, 674 (2014).

[Bonnet 1999] N. Bonnet *et al.*, Extracting information from sequences of spatially resolved EELS spectra using multivariate statistical analysis, *Ultramicroscopy* 77, 97 (1999).

[Bosman 2006] M. Bosman *et al.*, Mapping chemical and bonding information using multivariate analysis of electron energy-loss spectrum images, *Ultramicroscopy* 106, 1024 (2006).

- [**Bradby 2000**] J.E. Bradby *et al.*, Transmission electron microscopy observation of deformation microstructure under spherical indentation in silicon, *Applied Physics Letters*. 77, 3749 (2000).
- [**Cabout 2013**] T. Cabout *et al.*, Temperature impact (up to 200°C) on performance and reliability of HfO₂-based RRAMs, *Proceeding of 5th IEE International Memory Workshop*, 116 (2013).
- [**Cabout 2014**] T. Cabout, *Optimisation technologique et caractérisation électrique de mémoires résistives OxRRAM pour applications basse consommation*, Thèse, Université d'Aix-Marseille, 2014.
- [**Cagli 2011**] C. Cagli *et al.*, Experimental and theoretical study of electrode effects in HfO₂ based RRAM, in *Electron Devices Meeting (IEDM), 2011 IEEE International* (2011)
- [**Calka 2011**] P. Calka *et al.*, Origin of resistivity change in NiO thin films studied by hard x-ray photoelectron spectroscopy, *Journal of Applied Physics* 109, 124507 (2011).
- [**Calka 2012**] P. Calka, *Nanocaractérisation d'oxydes à changement de résistance pour les mémoires résistives*, Thèse, Université de Grenoble, (2012).
- [**Calka 2013**] P. Calka *et al.*, Chemical and structural properties of conducting nanofilaments in TiN/HfO₂-based resistive switching structures, *Nanotechnology* 24, 085706 (2013).
- [**Calmels 2013**] L. Calmels *et al.*, Calculated and experimental electron energy-loss spectra of La₂O₃, La(OH)₃, and LaOF nanophases in high permittivity lanthanum-based oxide layers, *Applied Physics Letters* 98, 243116 (2011).
- [**Cancarevic 2007**] M. Cancarevic *et al.*, Thermodynamic description of the Ti–O system using the associate model for the liquid phase, *Calphad*. 31, 330 (2007).
- [**Celano 2015**] U. Celano *et al.*, Imaging the Three-Dimensional Conductive Channel in Filamentary-Based Oxide Resistive Switching Memory, *Nano Letters* 15, 12, 7970 (2015).
- [**Chang 2012**] M. F. Chang *et al.*, A 0.5V 4Mb logic-process compatible embedded resistive RAM (ReRAM) in 65nm CMOS using low-voltage current-mode sensing scheme with 45ns random read time, in *2012 IEEE International Solid-State Circuits Conference* (2012)
- [**Chen 2009**] Y. S. Chen *et al.*, Highly scalable hafnium oxide memory with improvements of resistive distribution and read disturb immunity, *Proceedings of 2009 IEEE International Electron Devices Meeting* (2009).
- [**Chen 2011**] B. Chen *et al.*, Physical mechanisms of endurance degradation in TMO-RRAM, *Proceeding of 2011 International Electron Devices Meeting* (2011).
- [**ChiaHua 2016**] H. ChiaHua *et al.*, Random soft error suppression by stoichiometric engineering : CMOS compatible and reliable 1Mb HfO₂-ReRAM with 2 extra masks for embedded IoT systems, in *2016 IEEE Symposium on VLSI Technology* (2016)
- [**Choi 2005**] B. J. Choi *et al.*, Resistive switching mechanism of TiO₂ thin films grown by atomic-layer deposition, *Journal of Applied Physics* 98, 033715 (2005).
- [**Claverie 2013**] A. Claverie, *Transmission Electron Microscopy in Micro-Nanoelectronics*, John Wiley & Sons, Inc., (2013).

[Craven 1995] A. J. Craven, The electron energy-loss near-edge structure (ELNES) on the N K-edges from the transition metal mononitrides with the rock-salt structure and its comparison with that on the C K-edges from the corresponding transition metal monocarbides, *Journal of Microscopy* 180, 250 (1995).

[Craven 2005] A. J. Craven *et al.*, Investigating physical and chemical changes in high-k gate stacks using nanoanalytical electron microscopy, *Microelectronic Engineering* 80, 90 (2005).

[Cullis 1984] A.G. Cullis *et al.*, Orientation dependence of high speed silicon crystal growth from the melt, *Journal of Crystal Growth*. 68, 624 (1984).

[Degraeve 2014] R. Degraeve *et al.*, Hourglass concept for RRAM : A dynamic and statistical device model, in *Proceedings of the 21th International Symposium on the Physical and Failure Analysis of Integrated Circuits (IPFA)* (2014).

[Denneulin 2012] T. Denneulin, Dark-field electron holography : a reliable technique for measuring strain in microelectronic devices, Thèse, Université de Grenoble, 2012.

[Dirkmann 2018] S. Dirkmann *et al.*, Filament Growth and Resistive Switching in Hafnium Oxide Memristive Devices, *ACS Applied Materials & Interfaces* 10, 14857 (2018).

[Egerton 2009] R. F. Egerton, Electron energy-loss spectroscopy in the TEM, *Reports on Progress in Physics* 72, 016502 (2009).

[Egerton 2011] R. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope, 3rd Edition* Springer, (2011).

[Fujimoto 2006] M. Fujimoto *et al.*, TiO₂ anatase nanolayer on TiN thin film exhibiting high-speed bipolar resistive switching, *Applied Physics Letters* 89, 223509 (2006).

[Gao 2009] B. Gao *et al.*, Unified Physical Model of Bipolar Oxide-Based Resistive Switching Memory, *IEEE Electron Device Letters* 30, 1326 (2009).

[Gatan] <http://www.gatan.com> Site internet de la compagnie Gatan.

[Gibbons 1964] J. F. Gibbons *et al.*, Switching properties of thin NiO films, *Solid-State Electronics* 7, 785 (1964).

[Govoreanu 2013] B. Govoreanu *et al.*, Complementary Role of Field and Temperature in Triggering ON/OFF Switching Mechanisms in Hf/HfO₂ Resistive RAM Cells, *IEEE Transactions on electron devices*, 60, 8, (2013).

[Grigis 1998] C. Grigis *et al.*, Element and phase identification via fine structure analysis in EELS: application to MOCVD-Y1Ba2Cu3O7- δ thin films, *Ultramicroscopy* 74, 159 (1998).

[Guedj 2014] C. Guedj *et al.*, Evidence for anisotropic dielectric properties of monoclinic hafnia using valence electron energy-loss spectroscopy in high-resolution transmission electron microscopy and ab initio time-dependent density-functional theory, *Applied Physics Letters*, 105, 222904 (2014).

[Guy 2014] J. Guy *et al.*, Experimental and theoretical understanding of Forming, SET and RESET operations in Conductive Bridge RAM (CBRAM) for memory stack optimization, in *Electron Devices Meeting (IEDM), 2014 IEEE International* (2014)

[Haider 1998] M. Haider *et al.*, A spherical-aberration-corrected 200kV transmission electron microscope, *Ultramicroscopy* 75, 53 (1998).

[Hayakawa 2015] Y. Hayakawa *et al.*, Highly reliable TaOx ReRAM with centralized filament for 28-nm embedded application, in *2015 Symposium on VLSI Technology (VLSI Technology)* (2015)

[Hickmott 1962] T. W. Hickmott, Low-Frequency Negative Resistance in Thin Anodic Oxide Films, *Journal of Applied Physics* 33, 2669 (1962).

[Hourani 2011] W. Hourani *et al.*, Influence of the surrounding ambient on the reliability of the electrical characterization of thin oxide layers using an atomic force microscope, *Microelectronics Reliability* 51, 2097 (2011).

[Hubert 2013] Q. Hubert, Optimisation de mémoires PCRAM pour générations sub-40 nm : intégration de matériaux alternatifs et structures innovantes, Thèse, Université de Grenoble, 2013.

[Ielmini 2011] D. Ielmini, Modeling the Universal Set/Reset Characteristics of Bipolar RRAM by Field- and Temperature-Driven Filament Growth, *IEEE Transactions on Electron Devices* 58, 4309 (2011).

[Iglesias 2010] V. Iglesias *et al.*, Correlation between the nanoscale electrical and morphological properties of crystallized hafnium oxide-based metal oxide semiconductor structures, *Applied Physics Letters* 97, 262906 (2010).

[Jang 2011] J. H. Jang *et al.*, Investigation of oxygen-related defects and the electrical properties of atomic layer deposited HfO₂ films using electron energy-loss spectroscopy, *Journal of Applied Physics* 109, 023718 (2011).

[Kahng 1967] D. Kahng *et al.*, A Floating Gate and Its Application to Memory Devices, *Bell System Technical Journal* 46, 1288 (1967).

[Kalantarian 2012] A. Kalantarian *et al.*, Controlling uniformity of RRAM characteristics through the forming process, *IEEE International Reliability Physics Symposium*, 6C.4.1 (2012).

[Kamaladasa 2015] R. J. Kamaladasa *et al.*, In Situ TEM Imaging of Defect Dynamics under Electrical Bias in Resistive Switching Rutile-TiO₂, *Microscopy and Microanalysis* 21, 140 (2015).

[Kan-Hao 2014] X. Kan-Hao *et al.*, A Combined Ab Initio and Experimental Study on the Nature of Conductive Filaments in Pt/HfO₂/Pt Resistive Random Access Memory, *Electron Devices, IEEE Transactions on* 61, 1394 (2014).

[Kawahara 2012] A. Kawahara *et al.*, An 8Mb multi-layered cross-point ReRAM macro with 443MB/s write throughput, in *2012 IEEE International Solid-State Circuits Conference* (2012)

[Kihn 2005] Y. Kihn *et al.*, EELS studies of Ti-bearing materials and ab initio calculations, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 143, 117 (2005).

[Kim 2008] S. Kim *et al.*, Resistive switching of aluminum oxide for flexible memory, *Applied Physics Letters* 92, 223508 (2008).

[Lanza 2012] M. Lanza *et al.*, Grain boundaries as preferential sites for resistive switching in the HfO₂ resistive random access memory structures, *Applied Physics Letters* 100, 123508 (2012).

- [**Larcher 2012**] L. Larcher *et al.*, Microscopic understanding and modeling of HfO₂ RRAM device physics, 2012 International Electron Devices Meeting, 20.1.1 (2012).
- [**Larcher 2013**] L. Larcher *et al.*, A simulation framework for modeling charge transport and degradation in high-k stacks, 12, 658 (2013).
- [**Larentis 2012**] S. Larentis *et al.*, Resistive Switching by Voltage-Driven Ion Migration in Bipolar RRAM - Part II: Modeling, IEEE Transactions on Electron Devices 59, 2468 (2012).
- [**Launay 2004**] M. Launay *et al.*, Evidence of a rutile-phase characteristic peak in low-energy loss spectra, Physical Review B 69, 035101 (2004).
- [**Lee 2008**] H. Y. Lee *et al.*, Low power and high speed bipolar switching with a thin reactive Ti buffer layer in robust HfO₂ based RRAM, in *2008 IEEE International Electron Devices Meeting* (2008).
- [**Lee 2015**] J. S. Lee *et al.*, Resistive switching phenomena: A review of statistical physics approaches, Applied Physics Reviews 2, 031303 (2015).
- [**Li 2015**] C. Li *et al.*, Dynamic observation of oxygen vacancies in hafnia layer by in situ transmission electron microscopy, Nano Research, 8, 3571 (2015).
- [**Li 2017**] C. Li *et al.*, Direct Observations of Nanofilament Evolution in Switching Processes in HfO₂-Based Resistive Random Access Memory by In Situ TEM Studies, Advanced Materials 29, 1602976 (2017).
- [**Lin 2007**] C. Y. Lin *et al.*, Effect of Top Electrode Material on Resistive Switching Properties of ZrO₂ Film Memory Devices, IEEE Electron Device Letters 28, 366 (2007).
- [**Liu 2013**] T. Y. Liu *et al.*, A 130.7mm² 2-layer 32Gb ReRAM memory device in 24nm technology, in *2013 IEEE International Solid-State Circuits Conference Digest of Technical Papers* (2013)
- [**Lombardo 1999**] S. Lombardo *et al.*, Degradation and hard breakdown transient of thin gate oxides in metal-SiO₂-Si capacitors: Dependence on oxide thickness, Journal of Applied Physics, 86, 6382 (1999).
- [**Ma 2007**] T. P. Ma, in *Nonvolatile Memory Technologies with Emphasis on Flash* (John Wiley & Sons, Inc., 2007), pp. 407.
- [**Martinez 2010**] E. Martinez *et al.*, Properties of innovative resistive memories studied by X-ray and UV photoemission, Surface and Interface Analysis 42, 783 (2010).
- [**Mayer 2007**] J. Mayer *et al.*, TEM Sample Preparation and FIB-Induced Damage, MRS Bulletin 32, 400 (2007).
- [**McComb 1996**] D. W. McComb, Bonding and electronic structure in zirconia pseudopolymorphs investigated by electron energy-loss spectroscopy, Physical Review B 54, 7094 (1996).
- [**McKenna 2014**] K.P. McKenna, Optimal stoichiometry for nucleation and growth of conductive filaments in HfO_x, Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 22, 2, 025001 (2014).
- [**Mirguet 2006**] C. Mirguet *et al.*, Electron energy loss spectra near structural defects in TiN and TiC, Micron 37, 442 (2006).

[Miroslav 2008] K. Miroslav *et al.*, Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) Formation des images, Techniques de l'ingénieur Essais métallographiques des métaux et alliages base documentaire : TIB343DUO (2008).

[Mizoguchi 2009] T. Mizoguchi *et al.*, First-principles calculation of oxygen K-electron energy loss near edge structure of HfO₂, Journal of Physics: Condensed Matter 21, 104212 (2009).

[mram-info] <https://www.mram-info.com> Site internet référençant les informations sur les technologies MRAM

[Muller 2004] D. A. Muller *et al.*, Atomic-scale imaging of nanoengineered oxygen vacancy profiles in SrTiO₃, Nature 430, 657 (2004).

[Murray 1987] C.B. Murray *et al.*, Self-Organization of CdSe Nanocrystallites into Three-Dimensional Quantum Dot Superlattices, Science. 270, 1335 (1995).

[Ostanin 2000] S. Ostanin *et al.*, Effect of relaxation on the oxygen K-edge electron energy-loss near-edge structure in yttria-stabilized zirconia, Physical Review B 62, 14728 (2000).

[Oxley 2017] M.P. Oxley *et al.*, Ultra-high resolution electron microscopy, Reports on Progress in Physics. 80, 026101 (2017).

[Pey 2013] K. L. Pey *et al.*, Real-time analysis of ultra-thin gate dielectric breakdown and recovery - A reality, in *Proceedings of the 20th IEEE International Symposium on the Physical and Failure Analysis of Integrated Circuits (IPFA)* (2013).

[Pey 2016] K. L. Pey *et al.*, Understanding the switching mechanism in RRAM using *in-situ* TEM, in *2016 IEEE Silicon Nanoelectronics Workshop (SNW)* (2016)

[Pflüger 1982] J. Pflüger *et al.*, Electronic structure of unoccupied states of TiC, TiN, and VN by electron-energy-loss-spectroscopy, Solid State Communications 44, 489 (1982).

[Piccolboni 2016] G. Piccolboni *et al.*, Investigation of Cycle-to-Cycle Variability in HfO₂-Based OxRAM, IEEE Electron Device Letters 37, 721 (2016).

[Potapov 2016] P. Potapov, Why Principal Component Analysis of STEM spectrum-images results in “abstract”, uninterpretable loadings?, Ultramicroscopy 160, 197 (2016).

[Potapov 2017] P. Potapov *et al.*, Enhancement of noisy EDX HRSTEM spectrum-images by combination of filtering and PCA, Micron 96, 29 (2017).

[Potin 2017] V. Potin *et al.*, Correlation between deposition parameters of periodic titanium metal/oxide nanometric multilayers and their chemical and structural properties investigated by STEM-EELS, Micron 101, 62 (2017).

[Privitera 2013] S. Privitera *et al.*, Microscopy study of the conductive filament in HfO₂ resistive switching memory devices, Microelectronic Engineering 109, 75 (2013).

[Privitera 2015] S. Privitera *et al.*, Conductive filament structure in HfO₂ resistive switching memory devices, Solid-State Electronics 111, 161 (2015).

- [**Puglisi 2016**] F. M. Puglisi *et al.*, Bipolar Resistive RAM Based on HfO₂: Physics, Compact Modeling, and Variability Control, IEEE Journal on Emerging and Selected Topics in Circuits and Systems 6, 171 (2016).
- [**Rauwel 2012**] P. Rauwel *et al.*, One step synthesis of pure cubic and monoclinic HfO₂ nanoparticles: Correlating the structure to the electronic properties of the two polymorphs, Journal of Applied Physics 112, 104107 (2012).
- [**Reimer 2008**] L. Reimer *et al.*, *Transmission Electron Microscopy*, Springer Vol. 36, (2008).
- [**Reohr 2002**] W. Reohr *et al.*, Memories of tomorrow, IEEE Circuits and Devices Magazine 18, 17 (2002).
- [**Saadi 2016**] M. Saadi *et al.*, On the mechanisms of cation injection in conducting bridge memories: The case of HfO₂ in contact with noble metal anodes (Au, Cu, Ag), Journal of Applied Physics 119, 114501 (2016).
- [**Salvo 2011**] B. D. Salvo, Tutorial : Silicon Non Volatile Memories : Paths of Innovation, Conférence INFOS (2011).
- [**Sharath 2017**] S. U. Sharath *et al.*, Control of Switching Modes and Conductance Quantization in Oxygen Engineered HfOx based Memristive Devices, Advanced Functional Materials 27, 1700432 (2017).
- [**Simmons 1971**] J. G. Simmons, Conduction in thin dielectric films, Journal of Physics D: Applied Physics 4, 613 (1971).
- [**Simon 2013**] P. Simon *et al.*, X-ray absorption investigation of titanium oxynitride nanoparticles obtained from laser pyrolysis, Chemical Physics, 418, 47 (2013).
- [**Sire 2007**] C. Sire *et al.*, Statistics of electrical breakdown field in HfO₂ and SiO₂ films from millimeter to nanometer length scales," Appl. Phys. Lett., 91, 242905 (2007).
- [**Son 2008**] J. Y. Son *et al.*, Direct observation of conducting filaments on resistive switching of NiO thin films, Applied Physics Letters 92, 222106 (2008).
- [**Stemmer 2003**] S. Stemmer *et al.*, Electron energy-loss spectroscopy study of thin film hafnium aluminates for novel gate dielectrics, Journal of Microscopy 210, 74 (2003).
- [**Stoyanov 2007**] E. Stoyanov *et al.*, The effect of valence state and site geometry on Ti L_{3,2} and O K electron energy-loss spectra of Ti_xO_y phases, American Mineralogist 92, 577 (2007).
- [**Tang 2004**] L.J. Tang *et al.*, Gate Dielectric-Breakdown-Induced Microstructural Damage in MOSFETs, IEEE Transactions on Device and Materials Reliability. 4, 38 (2004) .
- [**Traore 2013**] B. Traore *et al.*, Investigation of the role of electrodes on the retention performance of HfOx based RRAM cells by experiments, atomistic simulations and device physical modeling, in Reliability Physics Symposium (IRPS), 2013 IEEE International (2013)
- [**Traore 2015**] B. Traore, Etude de cellules mémoires résistives RRAM à base de HfO₂ par caractérisation électrique et simulations atomistiques, Thèse, Université de Grenoble, 2015.

[Vlachos 2001] D. Vlachos *et al.*, The influence of dopant concentration on the oxygen K-edge ELNES and XANES in yttria-stabilized zirconia, *Journal of Physics: Condensed Matter* 13, 10799 (2001).

[Waser 2009] R. Waser *et al.*, Redox-Based Resistive Switching Memories – Nanoionic Mechanisms, Prospects, and Challenges, *Advanced Materials* 21, 2632 (2009).

[wearesocial] <https://www.wearesocial.com> Site internet référençant notamment les évolutions digitales du monde entier.

[Wang 2008] X. F. Wang *et al.*, Effect of Al and Y incorporation on the structure of HfO₂, *Journal of Applied Physics* 104, 093529 (2008).

[Walczyk 2011] D. Walczyk *et al.*, Resistive switching behavior in TiN/HfO₂/Ti/TiN devices, *International Semiconductor Conference Dresden-Grenoble*, 143 (2011).

[Weng 2013] B. B. Weng *et al.*, ALD HfO₂ based RRAM with Ti capping, *12, International Journal of Electrical, Computer, Energetic, Electronic and Communication Engineering*, 7, 9, 1151 (2013).

[Wilk 2003] G. D. Wilk *et al.*, Correlation of annealing effects on local electronic structure and macroscopic electrical properties for HfO₂ deposited by atomic layer deposition, *Applied Physics Letters* 83, 3984 (2003).

[Wong 2012] H. S. P. Wong *et al.*, Metal - Oxide RRAM, *Proceedings of the IEEE* 100, 1951 (2012).

[Wu 2013] X. Wu *et al.*, Intrinsic nanofilamentation in resistive switching, *Journal of Applied Physics*, 13, 11 (2013).

[Wu 2015] X. Wu *et al.*, Evolution of Filament Formation in Ni/HfO₂/SiO_x/Si-Based RRAM Devices, *Adv. Electron. Mater.*, 1: 1500130 (2015).

[Xu 2008] N. Xu *et al.*, Characteristics and mechanism of conduction/set process in TiN/ZnO/Pt resistance switching random-access memories, *Applied Physics Letters* 92, 232112 (2008).

[Xu 2008] N. Xu *et al.*, A unified physical model of switching behavior in oxide-based RRAM, in *2008 Symposium on VLSI Technology* (2008).

[Xue 2013] K.-H. Xue *et al.*, Grain boundary composition and conduction in HfO₂ : An ab initio study, *Applied Physics Letters* 102, 201908 (2013).

[Yang 2009] J. J. Yang *et al.*, The mechanism of electroforming of metal oxide memristive switches, *Nanotechnology* 20, 215201 (2009).

[Yang 2011] M. Yang *et al.*, O K-energy loss near-edge structure change induced by tantalum impurity in monoclinic hafnium oxide, *Journal of Applied Physics*, 109, 053723 (2011).

[Yole_Développement 2013] Yole_Développement, Report: Emerging Non-Volatile Memory (NVM) Technologies & Markets 2013.

[Yoshida 2007] C. Yoshida *et al.*, High speed resistive switching in Pt/TiO₂/TiN film for nonvolatile memory application, *Applied Physics Letters* 91, 223510 (2007).

[**Yu 2016**] S. Yu *et al.*, Emerging Memory Technologies: Recent Trends and Prospects, IEEE Solid-State Circuits Magazine 8, 43 (2016).

[**Zhao 2015**] L. Zhao *et al.*, Ab initio modeling of oxygen-vacancy formation in doped-HfO_x RRAM: Effects of oxide phases, stoichiometry, and dopant concentrations, Applied Physics Letters 107, 13504 (2015)

[**Zhang 2010**] H. Zhang *et al.*, Ionic doping effect in ZrO₂ resistive switching memory, Appl. Phys. Lett. 96, 123502 (2010).

[**Zheng 2014**] F. Zheng *et al.*, The Role of Ti Capping Layer in HfO_x-Based RRAM Devices, Electron Device Letters, IEEE 35, 912 (2014).

Publications et communications de l'auteur

Publications :

- **T. Dewolf**, D. Cooper, N. Bernier, V. Delaye, A. Grenier, H. Grampeix, C. Charpin, F. Nardelli, S. Pauliac, S. Bernasconi, E. Jalaguier, G. Audoit, S. Schamm-Chardon
Investigation of switching mechanism in HfO₂-based oxide resistive memories by in-situ Transmission Electron Microscopy (TEM) and Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS),
Proceeding from the 43rd International Symposium for Testing and Failure Analysis (2017)
- M. Azzaz, A. Benoist, E. Vianello, D. Garbin, E. Jalaguier, C. Cagli, C. Charpin, S. Bernasconi, S. Jeannot, **T. Dewolf**, G. Audoit, C. Guedj, S. Denorme, P. Candelier, C. Fenouillet-Beranger, L. Perniola
Improvement of performances HfO₂-based RRAM from elementary cell to 16 kb demonstrator by introduction of thin layer of Al₂O₃,
Solid-State Electronics, 125, 182–188 (2016)

Conférence orale :

- **T. Dewolf**, D. Cooper, N. Bernier, V. Delaye, A. Grenier, H. Grampeix, C. Charpin, F. Nardelli, S. Pauliac, S. Bernasconi, E. Jalaguier, G. Audoit, S. Schamm-Chardon
Investigation of switching mechanism in HfO₂-based oxide resistive memories by in-situ Transmission Electron Microscopy (TEM) and Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS), **ISTFA 2017, Pasadena (Etats-Unis)**

Conférences posters :

- **T. Dewolf**, V. Delaye, N. Bernier, D. Cooper, N. Chevalier, H. Grampeix, C. Charpin, E. Jalaguier, M. Kogelschatz, S. Schamm-Chardon, G. Audoit,
Nano-characterization of switching mechanism in HfO₂-based oxide resistive memories by TEM-EELS-EDS, **EMC 2016, Lyon**
- **T. Dewolf**, V. Delaye, N. Bernier, N. Chevalier, H. Grampeix, E. Jalaguier, M. Kogelshaft, G. Audoit, S. Schamm-Chardon,
Nano-characterization of switching mechanism in HfO₂-based oxide resistive memories, **SFμ 2015, Nice**

Résumé: Nanocaractérisation des mécanismes de commutation dans les mémoires résistives à base d'oxyde d'hafnium.

Le numérique prend une place de plus en plus importante dans la vie de tous les jours et les quantités de données échangées explosent ce qui impose de développer des mémoires de plus en plus performantes, enjeu majeur du secteur de la microélectronique. Parmi les mémoires non-volatiles émergentes, les mémoires OxRRAM à base d'oxyde résistif sont particulièrement attrayantes et représentent un candidat potentiel au remplacement des mémoires FLASH (compatibles avec la technologie CMOS, faibles tensions de programmation). Leur structure est simple (Métal-Isolant-Métal) et leur fonctionnement est basé sur une commutation de résistance sous l'effet d'un champ électrique. Si le mécanisme de formation/dissolution d'un filament conducteur de taille nanométrique est reconnu par la communauté, un débat subsiste encore sur la nature et les caractéristiques du/des filaments dans le cas de l'oxyde HfO_2 (lacunes d'oxygène, élément métallique). En nous appuyant sur des méthodes de la microscopie électronique en transmission - STEM-HAADF et STEM-EELS - cette thèse apporte des éléments de compréhension par rapport aux modifications d'état physico-chimique qui s'opèrent lors des différentes étapes du fonctionnement d'une mémoire (FORMING, RESET) et ceci à l'échelle nanométrique définie par la taille du filament conducteur. L'empilement $\text{TiN}/\text{Ti}/\text{HfO}_2/\text{TiN}$, préparé selon les procédés de la microélectronique, a été intégré dans différentes architectures (1R, 1T1R) avec une électrode supérieure structurée (50 à 200 nm) pour confiner la zone de conduction dans un volume fini compatible avec la MET puis polarisé selon différentes méthodes (C-AFM, banc de mesure et TEM *in-situ*). Lorsque les effets thermiques sont contrôlés, l'analyse des cartographies chimiques élémentaires montre que le titane de l'électrode supérieure participe au mécanisme de commutation (migration localisée dans la couche HfO_2) en plus de la déplétion en oxygène à l'interface HfO_2 /électrode inférieure et probablement aux joints de grains dans HfO_2 .

Abstract: Nano-characterization of switching mechanism in HfO_2 -based resistive memories.

Digital technology is invading our day life and the amount of data is exploding. This implies to develop memories which perform better and better. This is a major issue in microelectronics. Among non-volatile memories, Oxide based resistive RAM are particularly attractive (compatible with CMOS technology, low programming voltage) and are considered as promising candidate for replacing FLASH memories. The stack is simple (M-I-M) and the switching is based on resistance changes under an applied electrical stress. If forming and breaking a nanometer-sized conductive area is commonly accepted as the physical phenomenon involved in the switching mechanism, a debate remains about the nature and the characteristics of the filamentary area (oxygen vacancies, metallic element). Based on transmission electron microscopy methods – STEM-HAADF and STEM-EELS – this thesis work provides, at the scale of the filament (nm), a further understanding about the physico-chemical modifications of the memory cell induced by the operating step (FORMING, RESET). The $\text{TiN}/\text{Ti}/\text{HfO}_2/\text{TiN}$ stack, processed with microelectronic techniques, was incorporated into different architectures (1R, 1T1R) with a shaped top electrode (diameter 50 to 200 nm) to confine the filament in a volume compatible with TEM and then biased with different methods (C-AFM, measuring bench, *in-situ* TEM). When thermal effects are under control, the analysis of the EELS elementary maps shows that titanium from the top electrode plays a role in the switching mechanism (local migration in the HfO_2 layer) in addition to the oxygen depletion at the HfO_2 /bottom electrode interface and probably at grain boundaries in HfO_2 .