

Table des matières

Introduction	1
Chapitre 1 Mémoires résistives à base d'oxyde binaire.....	5
1.1 Mémoires non-volatiles.....	5
1.1.1 Classification.....	6
1.1.2 Evolution	8
1.1.3 Mémoires émergentes	11
1.2 Mémoires OxRRAM.....	14
1.2.1 Stockage de l'information.....	14
1.2.2 Matériaux	16
1.3 Mécanisme de changement de résistance : état de l'art	21
1.3.1 Caractérisation.....	21
1.3.2 Hypothèses.....	29
1.4 Orientation du travail de thèse	32
Chapitre 2 Techniques de caractérisation utilisées	35
2.1 Mesures électriques sur banc de mesures.....	35
2.1.1 Principe	36
2.1.2 Instrumentation	36
2.2 Spectroscopie électronique de photoémission.....	38
2.2.1 Principe	38
2.2.2 Analyse chimique semi-quantitative.....	39
2.2.3 Analyse de l'environnement chimique des atomes.....	40
2.2.4 Traitement des données XPS	41
2.2.5 Instrumentation et paramètres expérimentaux	42
2.3 Microscopie à force atomique	43
2.3.1 Mesures de caractéristiques $I-V$	44
2.3.2 Cartographie de résistance et de topographie	44
2.3.3 Effets environnementaux	45
2.3.4 Instrumentation	45
2.4 Microscopie électronique en transmission	46
2.4.1 Principe	47
2.4.2 Résolution spatiale.....	48
2.4.3 Modes d'imagerie TEM.....	49
2.4.4 Spectroscopie de photons X	50
2.4.5 Spectroscopie de pertes d'énergie des électrons	52
2.4.6 Traitement des données	54

2.4.7	Instrumentation.....	57
2.5	Préparation d'échantillons TEM.....	57
2.6	Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford	60
2.7	Diffraction des rayons X.....	61
2.8	Tableau récapitulatif des mesures effectuées.....	63
Chapitre 3 Claquage diélectrique irréversible de l'oxyde de nickel		65
3.1	Propriétés initiales de l'empilement	66
3.1.1	Structure cristalline.....	66
3.1.2	Composition chimique	67
3.2	Caractérisation électrique	69
3.2.1	Protocole de mesures.....	70
3.2.2	Caractéristiques <i>I-V</i>	70
3.2.3	Préparation d'échantillon	72
3.3	Caractérisation par spectroscopie de photoélectrons.....	73
3.3.1	Source de laboratoire.....	73
3.3.2	Rayonnement synchrotron.....	74
3.4	Conclusions du chapitre 3	85
Chapitre 4 Claquage diélectrique irréversible de l'oxyde d'hafnium ...		87
4.1	Propriétés initiales de l'empilement	88
4.1.1	Structure cristalline.....	88
4.1.2	Composition chimique	90
4.2	Caractérisation électrique	90
4.2.1	Protocole de mesures.....	91
4.2.2	Caractéristiques <i>I-V</i>	91
4.2.3	Préparation d'échantillon	93
4.3	Caractérisation par spectroscopie de photoélectrons.....	94
4.3.1	Source de laboratoire.....	95
4.3.2	Rayonnement synchrotron.....	95
4.4	Caractérisation par microscopie électronique en transmission	101
4.4.1	Protocole	101
4.4.2	Observations	105
4.5	Synthèse des résultats.....	111
4.6	Amélioration du protocole de mesures électriques	112
4.6.1	Caractéristiques <i>I-V</i>	112
4.6.2	Discussion.....	115
4.7	Conclusions du chapitre 4.....	119
Chapitre 5 Claquage diélectrique partiellement réversible de l'oxyde d'hafnium		123
5.1	Mise en place des mesures de microscopie à force atomique conductrice ...	124
5.1.1	Montage expérimental	124
5.1.2	Protocole de mesures.....	126
5.2	Caractérisation électrique	129

5.2.1	Caractéristique $I-V_a$ unipolaire	129
5.2.2	Calcul de la caractéristique $I-V_e$ unipolaire.....	130
5.2.3	Caractéristiques $I-V_a$ et $I-V_e$ bipolaires	132
5.3	Caractérisation par microscopie électronique en transmission	134
5.3.1	Protocole.....	134
5.3.2	Observations	136
5.3.3	Modélisation	149
5.4	Défaillance du claquage diélectrique partiellement réversible	151
5.4.1	Observations	152
5.4.2	Dispersion de la tension de claquage diélectrique à l'échelle nanométrique	157
5.5	Conclusions du chapitre 5	160
	Conclusions de l'étude.....	163
	Perspectives	167
	Bibliographie.....	169
	Communications.....	179

Introduction

De par leur faible consommation d'énergie, les mémoires non-volatiles sont particulièrement intéressantes pour l'électronique portative (clé USB, téléphone, ordinateur portable ...). Ce marché est actuellement dominé par les mémoires Flash, en raison de leur densité d'intégration et leur coût de production compétitifs. Cependant, elles présentent une endurance limitée, un temps d'écriture long et des tensions d'opération élevées. Par ailleurs, cette technologie atteindra ses limites physiques au-delà du nœud technologique 22-nm en 2018 [1].

Les mémoires Flash, sont basées sur le stockage et le déstockage de charges dans la grille de transistors. Avec la réduction de taille des transistors, la grille flottante amincie devient perméable aux électrons. Le stockage des charges étant moins efficace, l'information enregistrée est perdue. Cette technologie reste tout de même prometteuse et fait l'objet d'innovations pour satisfaire la réduction de taille imposée par la technologie de fabrication CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor).

Pour poursuivre la diminution des dimensions, l'introduction de nouveaux matériaux et architectures mémoire est proposée. Par exemple, les mémoires FRAM (Ferroelectric Random Access Memory) utilisent la polarisation permanente du matériau actif. Une autre catégorie de mémoire émergente est basée sur le changement de résistance d'une capacité M-I-M (Métal-Isolant-Métal). Elle comporte les PRAM (Phase change RAM), les MRAM (Magnetoresistive RAM) et les RRAM (Resistive RAM). Les FRAM et MRAM occupent des marchés de niche car leur densité d'intégration reste inférieure à celle des mémoires Flash.

Le terme RRAM est générique. Il comprend plusieurs sous-catégories qui dépendent de l'empilement considéré et du mécanisme de changement de résistance. Dans les mémoires OxRRAM (Oxyde RRAM), l'isolant est un oxyde binaire de métal de transition. Avec une structure simple, une excellente densité d'intégration, une réponse rapide et une bonne compatibilité avec la technologie CMOS, les OxRRAM intéressent particulièrement l'industrie. Cependant, elles

doivent proposer des performances au moins équivalentes aux mémoires Flash. La compréhension du mécanisme de changement de résistance est nécessaire à l'optimisation du fonctionnement de ces dispositifs et des procédés d'intégration.

L'hypothèse la plus probable est que le changement de résistance est gouverné par la formation et la rupture de filaments conducteurs de section nanométrique. Ceci explique la capacité de ces dispositifs à supporter la diminution des dimensions. Cependant cette hypothèse reste à confirmer, ce qui demande la caractérisation de l'oxyde à l'échelle nanométrique. De plus, la taille, la forme, la composition, et le nombre des régions actives est à clarifier.

L'objectif de cette thèse consiste à améliorer la compréhension du mécanisme de changement de résistance. Des caractérisations physico-chimiques et électriques sont mises en œuvre. La difficulté majeure est la localisation de la région active, de taille nanométrique, positionnée de manière aléatoire sous l'électrode supérieure. Par ailleurs, le choix des techniques de caractérisation, des protocoles de mesure et de préparation d'échantillon est déterminant. Le travail de thèse s'est déroulé au CEA-Leti, à la PFNC (PlateForme de NanoCaractérisation). Des collaborations ont été établies avec l'ESRF. Il s'inscrit dans le cadre du projet « Nano 2012 : Innovative e-RAM », qui vise le développement de nouvelles technologies pour les mémoires embarquées. Le CEA-Leti et STmicroélectronics collaborent sur ce projet qui a débuté en 2008.

Le premier chapitre est une revue des technologies mémoires actuelles et émergentes. Dans ce contexte, les mémoires OxRRAM sont présentées en tant que candidat potentiel au remplacement des mémoires Flash. Nous présentons la démarche entreprise dans la thèse pour analyser le mécanisme de changement de résistance.

Le second chapitre décrit les techniques physico-chimiques et électriques utilisées pour caractériser les oxydes à changement de résistance. Ces techniques permettent d'analyser les propriétés électriques, la structure cristalline, la morphologie, la composition chimique et la structure électronique avant et après commutation électrique.

Le repérage de la région conductrice est difficile en raison de sa taille nanométrique. Dans les chapitres 3 et 4, nous étudions le claquage diélectrique irréversible. Les modifications de l'oxyde sont plus importantes que pour le FORMING (claquage diélectrique partiellement réversible). La région conductrice est donc plus facile à repérer et à caractériser.

Dans le chapitre 3, l’oxyde de nickel est étudié par spectroscopie de photoélectrons. Ce travail représente la première année de thèse, par la suite, l’oxyde d’hafnium est investigué.

Dans le chapitre 4, l’oxyde d’hafnium est étudié par spectroscopie de photoélectrons. Les résultats sont complétés par des mesures de microscopie électronique en transmission.

Dans le chapitre 5 nous étudions le processus de FORMING de l’oxyde d’hafnium. Nous développons un protocole de mesures électriques par microscopie à force atomique. Les tests se déroulent avec une force d’appui et une atmosphère contrôlées. Ce protocole est adapté à l’étude du claquage diélectrique partiellement réversible. En effet, il est validé par l’obtention du changement de résistance réversible. Les modifications physico-chimiques sont étudiées par des mesures de microscopie électronique en transmission. Enfin, nous proposons un mécanisme de FORMING.

Notre démarche a donc consisté à affiner progressivement l’analyse des modifications nanométriques induites par la transition locale de l’oxyde de l’état isolant vers l’état conducteur.

Chapitre 1

Mémoires résistives à base d'oxyde binaire

Les mémoires non-volatiles sont particulièrement intéressantes pour l'électronique portative. Contrairement aux mémoires volatiles, les informations sont conservées lorsque l'alimentation est coupée. Les dispositifs mémoire n'ont pas besoin d'être rafraîchis régulièrement, ce qui diminue la consommation d'énergie. Les mémoires Flash dominent le marché des mémoires non-volatiles. Pour répondre aux besoins toujours plus importants en capacité mémoire, la miniaturisation des dimensions est nécessaire. En raison de verrous technologiques importants, les mémoires Flash doivent être remplacées au-delà du nœud technologique 22-nm (2018) [1]. La mémoire OxRRAM, basée sur un oxyde à changement de résistance binaire, est un candidat potentiel. Tout d'abord, nous décrivons le contexte technologique, c'est-à-dire les technologies mémoires non-volatiles actuelles et émergentes. Ensuite, le fonctionnement et la composition des dispositifs OxRRAM sont présentés. Finalement, les caractéristiques et la compréhension actuelle du mécanisme de changement de résistance sont exposées afin d'introduire les objectifs, la démarche et les difficultés de ce travail de thèse.

1.1 Mémoires non-volatiles

Au cours de ces quarante dernières années, le marché de l'électronique grand public s'est considérablement développé. Les applications nécessitent des technologies mémoires toujours plus performantes. Dans ce contexte, les technologies mémoires non-volatiles actuelles doivent être remplacées. Nous détaillons les technologies mémoires non-volatiles actuelles et émergentes. La problématique du remplacement des mémoires Flash et les candidats potentiels sont présentés.

1.1.1 Classification

Depuis une quarantaine d'années le marché des circuits intégrés connaît une progression exceptionnelle. En 2007, ce marché représente 256 milliards de dollars [2]. Les technologies mémoire se partagent une part importante de ce marché ($\sim 30\%$). Idéalement, la technologie mémoire doit être non-volatile et respecter le critère de rétention de 10 ans. De plus elle doit proposer une capacité élevée (Gb), un temps d'accès rapide (quelques ns), une bonne endurance ($\sim 10^9\text{-}10^{12}$ cycles écriture/effacement), une consommation d'énergie (100 mW en fonctionnement) et des coûts de fabrication concurrentiels (5 \$/Gb) [3]. Par ailleurs, elle doit être compatible avec la technologie de fabrication CMOS utilisée en microélectronique.

La technologie mémoire idéale n'a pas encore été mise au point. Ainsi, plusieurs technologies se sont développées parallèlement, pour adresser différentes applications. La FIGURE 1-1 présente la classification des technologies mémoire [4], traditionnellement classées en fonction de leur volatilité et de leur principe de fonctionnement. Le marché des technologies mémoire se partage entre les disques durs, où l'accès à l'information est séquentiel le long de pistes écrites à la surface du media, et les mémoires à accès aléatoire (RAM pour Random Access Memory), qui se composent de bits de données individuels disposés au sein d'un réseau bidimensionnel. Actuellement, trois types de technologies mémoire RAM complémentaires se partagent le marché : SRAM, DRAM et Flash [5]. Les mémoires dynamiques (DRAM, pour Dynamic RAM) et statiques (SRAM, pour Static RAM) ont l'inconvénient d'être volatiles. En revanche, elles proposent un temps d'accès élevé et une bonne endurance. Ainsi, l'ordinateur place les données temporaires dans ces deux types de mémoires. Les mémoires Flash dominent le marché des mémoires non-volatiles, en raison de leur haute densité d'intégration et leurs bas coûts de production. Cependant, le temps d'accès est long et l'endurance limitée. Elles sont utilisées pour le stockage de données. Ainsi, les technologies mémoire actuelles sont complémentaires et adressent différentes applications. Il n'est pas rare qu'elles soient combinées, par exemple, un ordinateur associe un disque dur, des mémoires SRAM, DRAM et Flash.

De part leur faible consommation d'énergie, les mémoires non-volatiles Flash sont particulièrement intéressantes pour l'électronique portative. Ce marché explose à l'heure actuelle. La demande de mémoire Flash, qui se compte en petabits ($\sim 10^{15}$ bits), est en constante augmentation (voir FIGURE 1-2). La demande de capacité double tous les deux ans à partir de 2010. Les cartes mémoires pour les appareils photo, les caméras numériques, les clés USB, les baladeurs MP3 et les téléphones portables sont les moteurs du marché. Les

Mémoires résistives à base d'oxyde binaire

disques durs d'ordinateur et l'industrie automobile sont des marchés à fort potentiel.

Ainsi, les mémoires Flash sont indispensables au développement de l'électronique portative. Cependant, leur développement connaît des difficultés actuellement. Nous en discutons dans la partie suivante.

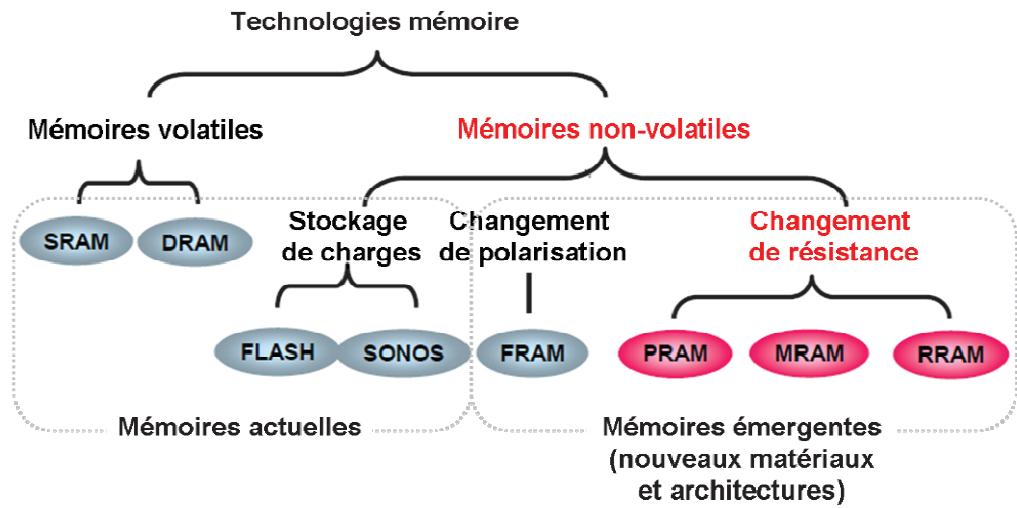


FIGURE 1-1 : Classification des technologies mémoire actuelles et émergentes. Adapté de la référence [4].

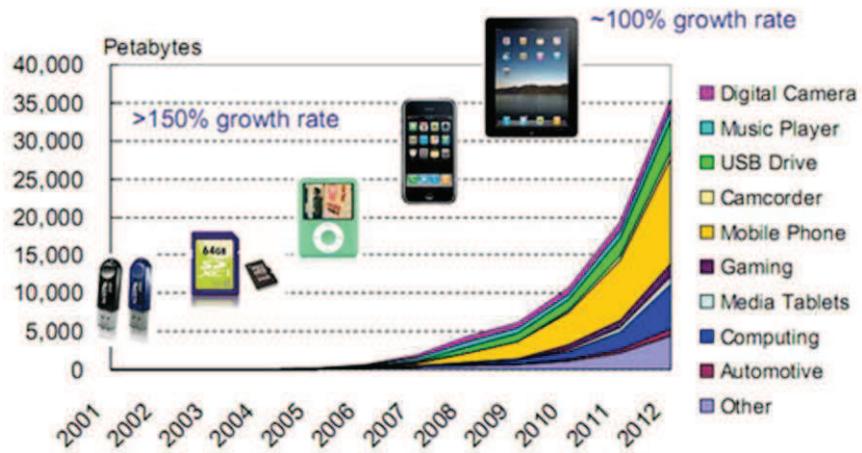


FIGURE 1-2 : Demande de mémoire Flash exprimée en capacité pour la période de 2007 à 2010 (Référence : Gartner).

1.1.2 Evolution

L'industrie microélectronique se développe grâce à la miniaturisation des composants. Ce concept s'applique également aux technologies mémoires. Dans ce contexte, les mémoires Flash rencontrent des verrous technologiques importants et doivent être remplacées.

La production de circuits électroniques plus complexes, donc plus performants, et moins chers est basée sur la diminution de la taille des composants microélectroniques. La brique de base d'un circuit électronique est le transistor MOS. Depuis quarante ans, l'industrie microélectronique prospère en suivant la loi de Moore selon laquelle « le nombre de transistors d'un microprocesseur double tous les deux ans ». Les innovations technologiques du groupe Intel comparées à la diminution de la taille de la grille du transistor sont présentées dans FIGURE 1-3. Le nombre de transistors sur une puce est passé de 2 300 au début des années 70 (premiers microprocesseurs) à 1,3 milliards en 2011 [6]. Jusqu'à aujourd'hui, la technologie Flash, s'est adaptée à cette évolution. La diminution des dimensions a permis de produire plus de cellules mémoire sur une même puce de silicium, ce qui s'est traduit par une augmentation de la densité et un abaissement des coûts de fabrication (100\$/Gb en 1990 contre 1\$/Gb en 2010 [7]). Cependant, la miniaturisation des dimensions rencontre des limites. La technologie Flash devra être remplacée au-delà du nœud technologique 22-nm en 2018 [1]. Dans la suite, nous expliquons les limites physiques rencontrées par cette technologie.

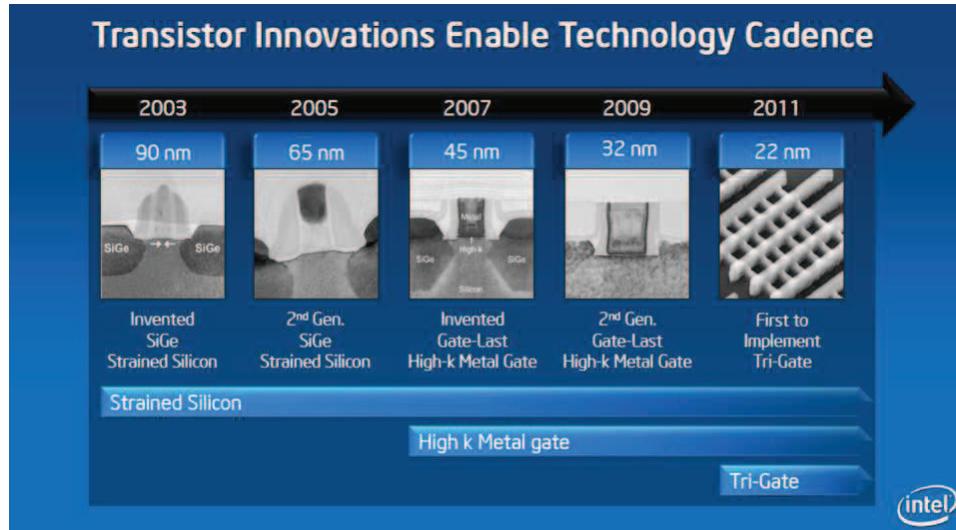


FIGURE 1-3 : Innovations technologiques des transistors MOS de la société Intel, pour poursuivre l'augmentation des performances des circuits microélectroniques [6].

Tout d'abord, nous décrivons brièvement le fonctionnement des mémoires Flash. Le codage de l'information repose sur le stockage et le destockage de charges dans la grille de transistors MOS à grille flottante. Ce type de dispositif est décrit dans la FIGURE 1-4a). La grille (généralement en silicium polycristallin) est positionnée entre deux matériaux diélectriques : l'oxyde tunnel et l'oxyde de contrôle. Elle est connectée à deux électrodes, la source et le drain. La FIGURE 1-4b) présente l'écriture de la mémoire Flash. A l'application d'une tension seuil positive sur la grille de contrôle, des électrons sont injectées du substrat dans la grille flottante, à travers l'oxyde tunnel. Le champ électrique diminue l'épaisseur de la barrière de potentiel de l'oxyde tunnel et les électrons la traversent par effet tunnel (mécanisme Fowler–Nordheim). Lorsque la grille est chargée (« 1 »), l'information est écrite. La FIGURE 1-4c) présente l'effacement de la mémoire Flash. A l'application d'une tension seuil négative sur la grille de contrôle, les électrons stockés dans la grille flottante sont transférés vers le substrat, à travers l'oxyde tunnel. Lorsque la grille est déchargée (« 0 ») l'information est effacée.

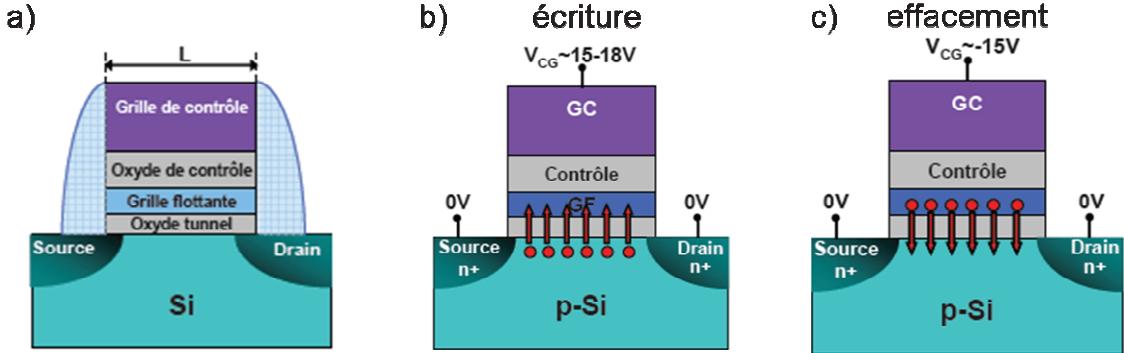


FIGURE 1-4 : Mémoire Flash : a) Composition ; b) Ecriture ; c) Effacement [8].

Le principal verrou technologique qui s'oppose à la miniaturisation des mémoires Flash est la réduction de l'épaisseur de l'oxyde tunnel. En effet, il est nécessaire de diminuer cette épaisseur (t_{ox}) lorsque les dimensions de la cellule diminuent, afin de maintenir sa capacité (C_{ox}) constante :

$$C_{ox} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{ox} S}{t_{ox}} \quad (1-1)$$

Avec ϵ_{ox} la constante diélectrique de l'oxyde, ϵ_0 la permittivité du vide et S la surface des électrodes de part et d'autre de l'oxyde. Cependant, avec cet amincissement, l'oxyde tunnel devient perméable aux électrons car l'épaisseur de la barrière de potentiel est diminuée. La grille flottante se décharge de ses électrons par effet tunnel (mécanisme direct) à travers l'oxyde, ce qui diminue le temps de rétention de l'information. La valeur minimale de l'épaisseur d'oxyde tunnel tolérable est de 6 nm, au-delà le critère des dix ans de rétention de l'information n'est plus respecté [9].

La technologie Flash fait l'objet d'améliorations. Afin de poursuivre le développement des technologies de la microélectronique, un consortium industriel se réuni tous les deux ans pour établir la feuille de route et coordonner les investissements de recherche. Le document intitulé « International Technology Road Map for Semiconductor » (ITRS) donne les grandes orientations en matière d'investissement R&D pour le futur [10]. Par exemple, l'oxyde tunnel traditionnel (SiO_2) est remplacé par un oxyde à forte constante diélectrique (HfO_2 , HfAlO ...), ce qui permet l'utilisation d'épaisseurs plus élevées lors de la miniaturisation des dispositifs. Les courants de fuite sont diminués et la rétention de l'information est améliorée. En parallèle, des

matériaux et des architectures innovantes sont développés, il s'agit des mémoires émergentes.

1.1.3 Mémoires émergentes

Dans les mémoires émergentes, le stockage de l'information ne repose pas sur le piégeage de charges électroniques, ce qui permet de poursuivre la diminution des dimensions. Elles se basent sur le changement de polarisation ou de l'état de résistance d'un matériau actif intégré entre deux électrodes métalliques, formant une capacité. Plusieurs types de mémoires innovantes sont en développement actuellement : les FRAM, les MRAM, les PRAM et les RRAM. Nous comparons leur fonctionnement et leurs propriétés.

La FIGURE 1-5 présente le principe de fonctionnement des mémoires émergentes. Les mémoires ferroélectriques (FRAM pour Ferroelectric RAM) utilisent la polarisation permanente d'une pérovskite (en général du PZT, $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$) [11]. Un dipôle électrique existe naturellement, sans l'application d'un champ électrique, car le barycentre de charges ioniques positives et négatives n'est pas identique. L'effet mémoire s'obtient grâce à deux états de polarisation stables, par l'application d'un champ électrique dans deux directions opposées. Les deux états de polarisation s'obtiennent en changeant la position des atomes de zircone ou de titane. Les mémoires magnétiques (MRAM pour Magnetic RAM), les mémoires à changement de phase (PRAM pour Phase change RAM) et les mémoires résistives (RRAM pour Resistive RAM) reposent sur le changement de résistance du matériau actif. La cellule mémoire est commutée alternativement entre deux états de résistance stables. Dans les MRAM, deux couches de matériaux ferromagnétiques séparés par une fine couche d'oxyde forment une jonction magnétique tunnel [12]. L'orientation des domaines magnétiques détermine l'état de résistance de la jonction. L'orientation magnétique de l'une des deux couches est fixe, tandis que celle de la deuxième peut être modulée à l'application d'un champ magnétique. Le spin des électrons s'aligne sur la polarisation du matériau ferromagnétique qui agit comme un filtre. Si les polarisations des deux matériaux ferromagnétiques sont parallèles (même direction), la résistance est basse, si les polarisations sont antiparallèles (directions opposées), la résistance est plus importante. Dans les PRAM, le matériau actif est un chalcogénide (généralement GeSbTe). La résistance est modulée par un changement de phase entre l'état cristallin (résistance basse) et l'état amorphe (résistance haute) [13]. Le changement de phase est provoqué par la modulation de la température par dissipation d'énergie Joule dans le matériau actif lorsqu'il est traversé par le courant électrique. La phase amorphe s'obtient en chauffant localement le matériau cristallin avec un pulse de courant court, de forte intensité, de manière à

chauffer le matériau au-dessus de son point de fusion. La phase est stabilisée par l'arrêt brusque du courant électrique. La température chute brusquement, ce qui a l'effet d'une trempe. La phase cristalline s'obtient en chauffant la phase amorphe au-dessus de sa température de cristallisation, en utilisant une intensité de courant modérée. La mobilité des atomes de la phase amorphe augmente et la phase cristalline se stabilise. Enfin, le terme RRAM est générique et désigne l'ensemble des mémoires basées sur un changement de résistance du matériau actif par des effets chimiques ou électroniques. Ce phénomène est observé pour une large variété de matériaux (oxydes binaires ou complexes, composés organiques, électrolytes solides de type sélénide ou sulfide ...), ce qui suppose des mécanismes de commutation de résistance différents. Ceux-ci ne sont pas encore bien compris, ce qui retarde le développement des dispositifs. Le travail de thèse vise à améliorer leur compréhension. Nous présentons les différentes mémoires RRAM dans la partie suivante.

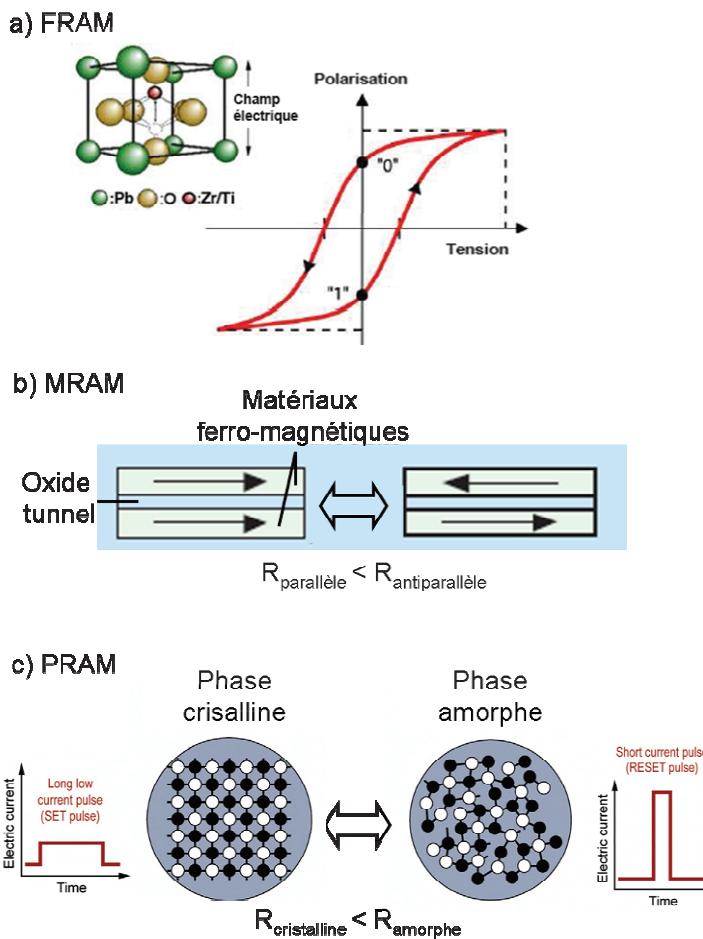


FIGURE 1-5 : Principe de fonctionnement des mémoires émergentes: a) FRAM [11]; b) MRAM [12]; c) PRAM [13].

Les mémoires émergentes RRAM sont développées au CEA-Leti en collaboration avec STMicroelectronics, en vue du remplacement des mémoires Flash. La FIGURE 1-6 compare les propriétés des différentes mémoires émergentes et des mémoires Flash, en termes de densité d'intégration, d'aptitude à la miniaturisation et de maturité. Les mémoires MRAM et FRAM, actuellement en production sont limitées aux marchés de niche en raison de leur dimensions importantes. Pour l'électronique portative, les PRAM et les RRAM, actuellement en développement, sont préférées. En plus d'une densité d'intégration supérieure aux mémoires FRAM et MRAM, les RRAM proposent une réponse rapide, une structure simple, et une bonne compatibilité avec les procédés de fabrication utilisés actuellement dans l'industrie microélectronique (technologie CMOS). Un important effort de recherche et développement est donc effectué pour les RRAM. Les PRAM sont également développées en parallèle. Leur limitation réside dans l'énergie nécessaire au changement de résistance. Le chauffage du matériau actif nécessite des courants élevés. Des solutions sont envisagées, par exemple la réduction de la taille des électrodes.

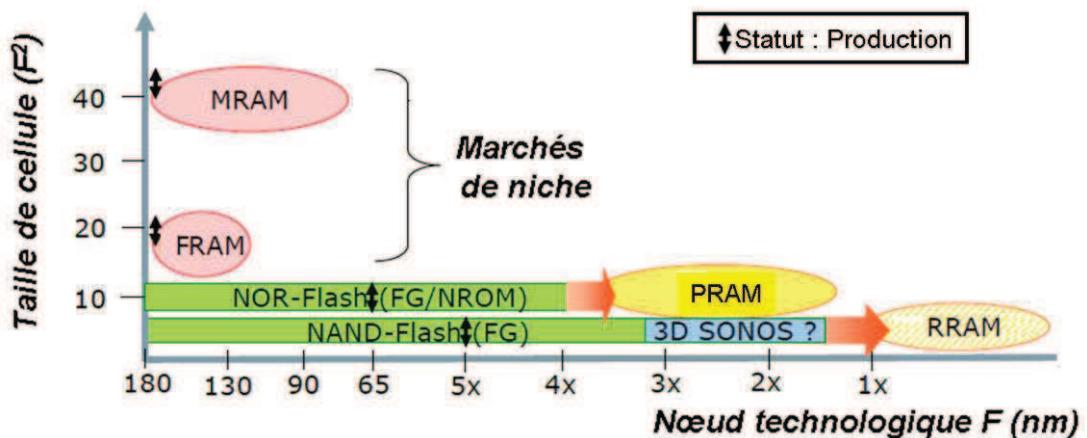


FIGURE 1-6 : Comparaison des technologies mémoire émergentes en terme de densité d'intégration, de miniaturisation et de maturité [14].

En résumé, les RRAM sont une alternative aux mémoires non-volatiles de type Flash. Basées sur un changement de résistance, plutôt que sur le stockage de charges, elles permettent de poursuivre la diminution des dimensions. Le travail de thèse se focalise sur les mémoires OxRRAM (Oxyde RRAM) à base d'oxyde binaire. Nous les présentons dans la suite.

1.2 Mémoires OxRRAM

Tout d'abord, nous décrivons le principe de fonctionnement des mémoires RRAM, puis nous nous intéressons aux dispositifs OxRRAM. Nous en décrivons la composition et nous comparons les propriétés des différents oxydes.

1.2.1 Stockage de l'information

Une mémoire résistive est une structure M-I-M (Métal-Isolant-Métal) capable de changer de résistance à l'application d'une tension (ou d'un courant) [15]. La FIGURE 1-7a) présente la structure d'une cellule mémoire RRAM. Le matériau actif (isolant) commute, de manière réversible, entre 2 états de résistance stables, qui correspondent aux valeurs logiques « 0 » et « 1 » utilisées pour coder l'information. Dans certains cas, plus de deux états de résistance stables sont générés, ce qui permet de stocker plusieurs bits d'information sur une même cellule mémoire. L'information s'écrit en commutant la résistance du matériau actif d'une résistance haute (HRS, pour High Resistance State) à une résistance basse (LRS, pour Low Resistance State). Le mécanisme d'écriture est appelé SET dans le cadre des RRAM. Pour effacer l'information, le matériau actif est commuté de l'état LRS vers l'état HRS, le mécanisme d'effacement est appelé RESET. Les états LRS et HRS sont conducteurs, or dans l'état initial, le matériau actif est isolant (état PRS, Pristine Resistance State). Un premier stress électrique est appliqué sur la cellule mémoire vierge afin de générer l'état LRS. Le processus associé, appelé FORMING (fromage en français), consiste en un claquage partiellement réversible du matériau actif, c'est-à-dire qu'après le passage de l'état isolant (PRS) à l'état conducteur (LRS), la résistance de l'état conducteur peut être modulée ($LRS \Leftrightarrow HRS$).

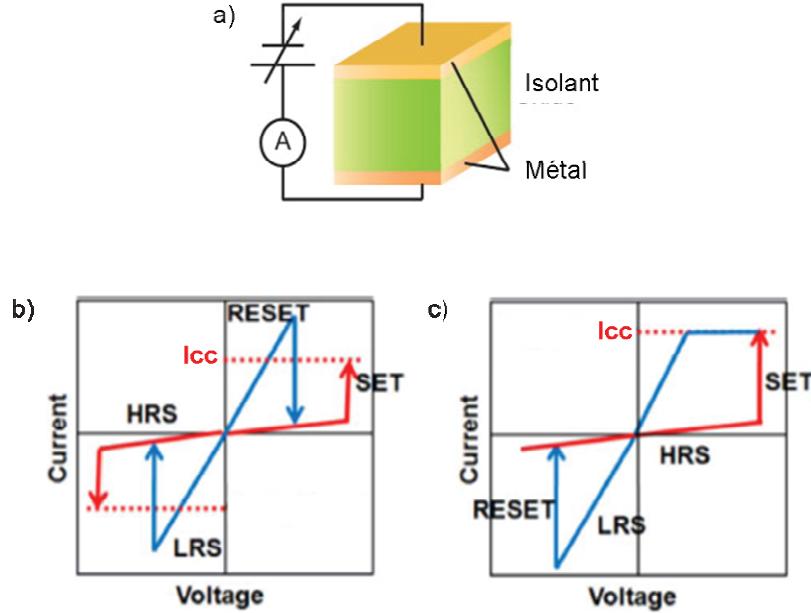


FIGURE 1-7 : Modes de fonctionnement d'une mémoire résistive. a) Mode unipolaire ; b) Mode bipolaire. Adapté des références [16-17].

La cellule mémoire présente deux modes de fonctionnement. Ils se distinguent par la polarité des tensions seuils qui déclenchent les mécanismes de SET et de RESET. Les FIGURE 1-7b) et FIGURE 1-7c) présentent les caractéristiques électriques *I-V* des modes unipolaires et bipolaires. Le changement de résistance est unipolaire lorsque les tensions des processus de SET et de RESET sont de même signe. Lorsqu'elles sont de signes opposés, le changement de résistance est bipolaire. Si la cellule mémoire fonctionne dans les deux modes, c'est-à-dire que le changement d'état de résistance (*LRS* \Leftrightarrow *HRS*) s'effectue indépendamment de la polarité, le mode de fonctionnement est dit non polaire. En général, le mode unipolaire est préféré, car il est plus facile à programmer (pas d'inversion de polarité). Une limitation de courant (*Icc*) est imposée lors des étapes d'écriture (FORMING et SET) afin d'éviter un claquage irréversible. Dans ce cas le matériau isolant commute vers un état conducteur permanent, c'est-à-dire que l'information ne peut pas être modifiée.

Le phénomène de changement de résistance est observé dans différents types de matériaux, ce qui suggère des mécanismes de fonctionnement différents. Les technologies RRAM sont généralement classées en fonction de leur mécanisme de fonctionnement, même si celui-ci reste à confirmer. Les articles de revue de Waser [15, 18] et Sawa [16] en donnent une description détaillée. Dans

la suite, nous nous focalisons sur les mémoires résistives de type OxRRAM, à base d'oxydes binaires.

1.2.2 Matériaux

Les mémoires OxRRAM sont généralement basées sur un oxyde binaire d'un métal de transition (M_xO_y). Ce sont donc des structures M-O-M (Métal-Oxyde-Métal). Elles sont étudiées intensivement par les laboratoires et les industriels depuis les années 2000. Plus de 2400 publications sont parues après cette date. Le changement de résistance de nombreux oxydes est à l'étude. Après un court historique, nous présentons les oxydes binaires les plus étudiés et nous comparons leurs performances.

Le changement de résistance des oxydes SiO_2 , Al_2O_3 , Ta_2O_5 , ZrO_2 et TiO_2 est découvert par Hickmott dans les années 60 [19]. Quelques années plus tard, Simmons propose l'utilisation des oxydes à changement de résistance pour fabriquer des dispositifs mémoire [20]. Cependant, le développement de cette technologie ne débute que dans les années 2000, probablement en raison du développement massif des mémoires Flash. A l'approche des limites physiques de cette technologie, l'intérêt pour les mémoires OxRRAM s'accentue. En 2004, le groupe Samsung démontre la faisabilité de l'intégration des mémoires OxRRAM avec les procédés de fabrications CMOS [21]. Les premiers résultats obtenus sont encourageants en termes de temps de fonctionnement (10 ns), d'endurance (10^6 cycles écriture/effacement) et de consommation d'énergie (< 3 V, 2 mA). La FIGURE 1-8 compare les intensités de courant d'effacement (RESET) des oxydes compatibles avec la technologie CMOS (NiO , TiO_2 , HfO_2 , ZrO_2) étudiés par Samsung. L'oxyde de nickel propose la plus basse consommation d'énergie, c'est donc le premier oxyde binaire étudié de manière intensive [21].

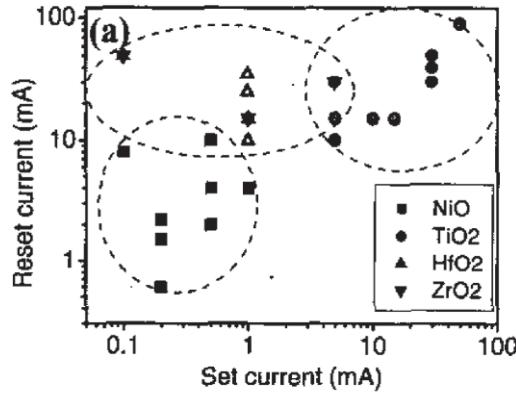


FIGURE 1-8 : Comparaison des propriétés électriques de différents oxydes compatibles avec la technologie CMOS [21].

Il existe un nombre important d'oxydes binaires présentant la capacité de changer de résistance de manière réversible. La FIGURE 1-9 résume les matériaux utilisés (oxydes, électrodes). Une cellule mémoire intégrée (LETI) est présentée dans la FIGURE 1-10. Il s'agit d'un dispositif Pt/NiO/Pt. Ses performances électriques sont décrites dans la référence [22]. Dans la suite, nous comparons les performances des oxydes les plus prometteurs et discutons de l'impact des matériaux qui composent les électrodes.

Tableau périodique des éléments

¹ H	Oxyde binaire (changement de résistance bistable)										¹ H	² He					
³ Li	⁴ Be									⁵ B	⁶ C	⁷ N	⁸ O				
¹¹ Na	¹² Mg									¹³ Al	¹⁴ Si	¹⁵ P	⁹ F	¹⁰ Ne			
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	⁹¹ Tl	⁹² Pb	⁹³ Bi	⁹⁴ Po	⁹⁵ At	⁹⁶ Rn
⁸⁷ Fr	⁸⁸ Ra	⁸⁹ Ac	¹⁰⁴ Rf	¹⁰⁵ Db	¹⁰⁶ Sg	¹⁰⁷ Bh	¹⁰⁸ Hs	¹⁰⁹ Mt		¹¹⁰ 111	¹¹² 113		¹¹⁴ 115		¹¹⁶ 117		¹¹⁸ 119
		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 1-9 : Matériaux intégrés dans les structures M-O-M pour les mémoires résistives de type OxRRAM [17].

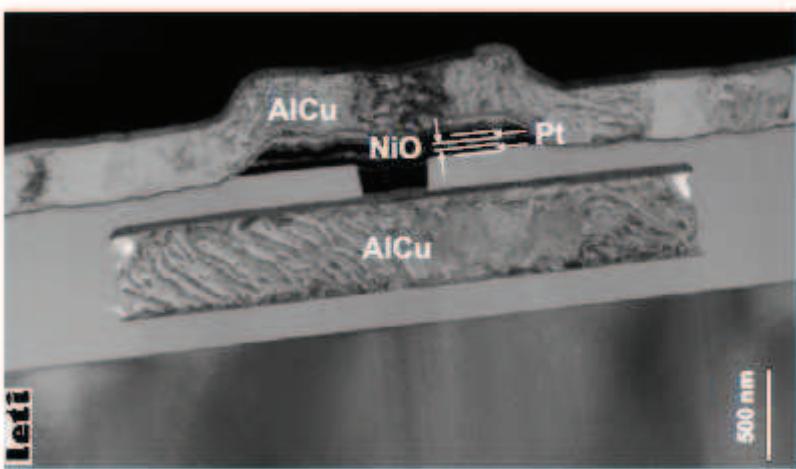


FIGURE 1-10 : Mémoire OxRRAM intégrée à base de NiO (LETI) [22].

La FIGURE 1-11 résume les caractéristiques des oxydes binaires les plus prometteurs intégrés dans les dispositifs OxRRAM. Au niveau des méthodes de dépôt, la pulvérisation cathodique est utilisée initialement, puis de plus en plus la déposition couche par couche (ALD, pour Atomic Layer Deposition). La stoechiométrie de l'oxyde, qui impacte les performances des cellules mémoire [21], est contrôlée plus précisément par ALD.

L'oxyde de nickel (NiO) présente une bonne endurance (10^6 cycles), un temps de fonctionnement rapide (10 ns) et une bonne rétention (8 mois). Les tensions de fonctionnement (V_{SET}/V_{RESET}) sont inférieures à 3 V ce qui garantit une consommation d'énergie raisonnable. Une des limitations est la dispersion de ces tensions de déclenchement. Néanmoins, celle-ci est réduite en optimisant les conditions de dépôt, par exemple par la formation d'une couche NiPt à l'interface NiO/Pt [23]. Par ailleurs, l'oxyde de nickel peut être déposé directement sur le via (pilier de tungstène ou de cuivre) tout en préservant ses performances [24]. Dans ce cas, l'étape de dépôt de l'électrode inférieure est éliminée, ce qui diminue le nombre d'étapes pour l'intégration et diminue les coûts de production. L'oxyde de titane (TiO_x) est également un des premiers oxydes à avoir été étudié de manière intensive. Cependant, les études se concentrent sur le mécanisme de changement de résistance. Il n'y a pas assez de données sur les performances des dispositifs intégrés pour les comparer aux performances des oxydes discutés ici. L'oxyde de tantale (TaO_x) est particulièrement intéressant en termes d'endurance. Des études récentes reportent un grand nombre de cycles successifs ($> 10^{10}$ [25] ; $> 10^{12}$ [26]). Par ailleurs, le critère des dix ans de rétention de l'information est atteint [27] et le temps de fonctionnement atteint 10 ns [26]. La plupart des oxydes à

changement de résistance nécessitent de hautes intensités de courant (I_{RESET}) pour effectuer l'effacement, de quelques centaines de μ A à quelques mA. L'oxyde d'aluminium (Al_xO_y) est intéressant au niveau de la consommation d'énergie. Récemment, des courants de RESET de 1 μ A ont été mesurés [28]. Si l'oxyde est dopé avec des atomes d'azote, l'intensité de courant descend en dessous de 100 nA, par ailleurs le critère des dix ans de rétention de l'information est atteint [29]. Enfin, l'oxyde d'hafnium (HfO_x) est un candidat prometteur au remplacement des mémoires Flash. L'intégration de dispositifs à base de $TiN/Hf/HfO_2/TiN$ a été démontrée pour des composants de petite taille ($10 \times 10 \text{ nm}^2$) [30]. Pour des dispositifs à base de $TiN/TiO_x/HfO_x/TiN$, le temps de fonctionnement est rapide ($< 10 \text{ ns}$), l'endurance ($> 10^6$ cycles) et le temps de rétention (10 ans) sont élevés. Ces performances sont résumées dans la FIGURE 1-12. Le rendement est excellent ($\sim 100\%$), c'est-à-dire que la majorité des dispositifs changent de résistance de manière réversible [31]. Le même groupe a également démontré que l'endurance et le temps de fonctionnement peuvent être optimisés (10^{10} cycles, 300 ps) [32]. L'oxyde d'hafnium est un matériau mature d'un point de vue technologique, bien qu'il soit étudié depuis peu pour les applications OxRRAM. En effet, il est étudié de manière intensive depuis des années en remplacement de SiO_2 comme oxyde de grille dans les transistors avancés CMOS.

	NiO IEDM 2004	Cu _x O IEDM 2005	Ti:NiO IEDM 2007	TaO _x IEDM 2008	Ti/HfO _x IEDM 2008	Ti/HfO _x IEDM 2009 & 2010	WO _x IEDM 2010	ZrO _x /HfO _x IEDM 2010	N:AlO _x VLSI 2011	TaO _x /Ta ₂ O ₅ VLSI 2011	Hf/HfO _x IEDM 2011
switching type	unipolar	bipolar	unipolar	bipolar	bipolar	bipolar	bipolar	bipolar	bipolar	bipolar	bipolar
structure	1T-1R	1T-1R	1T-1R	1T-1R	1T-1R	1T-1R	1T-1R	1R	1T-1R	1R	1T-1R
cell area (μm^2)	~0.2	~0.03	~0.49	~0.25	~0.1	0.0009 (30nm)	0.0036 (60nm)	0.0025 (50nm)	~1	~9000	0.0001 (10nm)
speed	~5 μ s	~50ns	~5ns	~10ns	~5ns	~0.3ns	~50ns	~40ns	N/A	~10ns	~10ns
peak voltage	<3V	<3V	<3V	<2V	<1.5V	<2.5V	<3V	<2V	<2V	<2.5V	<1.5V
peak current	~2mA	~45 μ A	~100 μ A	~170 μ A	~25 μ A	~200 μ A	~1mA	~50 μ A	~50nA	~30 μ A	~50 μ A
HRS/LRS ratio	>10	>10	>90	>10	>100	>100	>10	>10	>100	>100	>10
endurance	10 ⁶	600	100	10 ⁹	10 ⁶	10 ¹⁰	10 ⁶	10 ⁶	10 ⁵	10 ¹²	5 \times 10 ⁷
retention	300h@150°C	30h@90°C	1000h@150°C	3000h@150°C	1ch@200°C	28h@150°C	2000h@150°C	28h@125°C	28h@125°C	3h@200°C	30h@250°C

FIGURE 1-11 : Comparaison des performances des différents oxydes binaires intégrés dans des dispositifs OxRRAM [17].

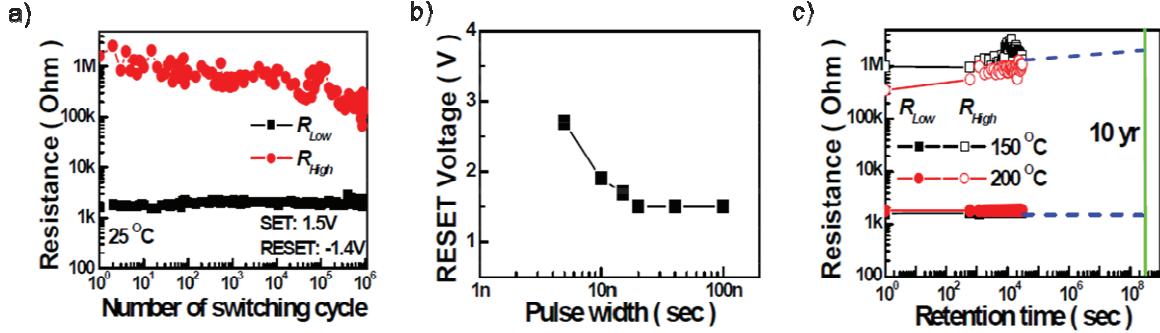


FIGURE 1-12 : Performances des dispositifs TiN/TiO_x/HfO_x/TiN [31] : a) Endurance ; b) Temps de fonctionnement (effacement) ; c) Rétention (données expérimentales et extrapolation).

Au niveau des électrodes, le tungstène, le cuivre, le titane, le nickel et le platine sont largement utilisés. Les composés du titane et du tantal (TiN, TaN) sont également intéressants. Le matériau choisi pour l'électrode contrôle le mécanisme de changement de résistance de l'oxyde [33-35] et ses performances (rétention, cyclage) [36-38]. Lorsque l'électrode s'oxyde peu (métal noble : Pt ...), le mécanisme unipolaire est favorisé. Pour une électrode oxydable (Ti, TiN, Al, ...), le mécanisme bipolaire est prépondérant. La porosité de l'électrode et son épaisseur doivent absolument être contrôlées pour améliorer les performances. En effet, comme nous le présentons dans la partie 1.3.1, le mécanisme de changement de résistance pourrait impliquer la formation de régions conductrices dans l'oxyde suite à la migration des atomes d'oxygène. Lorsque l'électrode est fine ou poreuse, les atomes d'oxygène fuient et ne sont plus disponibles pour réparer la région conductrice (pas de RESET). En revanche, si l'électrode est trop épaisse, les atomes d'oxygène s'accumulent à l'interface oxyde/électrode. La déformation des électrodes et la formation de trous sont observées, probablement en raison de piégeage de gaz (O₂). Par conséquent, les électrodes jouent un rôle déterminant dans le fonctionnement des OxRRAM.

Le panel d'oxydes binaire et d'électrodes est donc varié. A l'heure actuelle, il n'existe pas de dispositifs présentant toutes les caractéristiques de la mémoire idéale. L'augmentation de la rétention, la diminution des tensions de fonctionnement (notamment $V_{FORMING}$) et une meilleure reproductibilité des tensions d'activation ($V_{FORMING}$, V_{RESET} et V_{SET}) sont les principaux points bloquants. La compréhension du fonctionnement de ces dispositifs est un point clé pour optimiser les performances des mémoires OxRRAM. Dans la suite nous présentons le mécanisme de changement de résistance tel que pressenti et rapporté dans la littérature.

1.3 Mécanisme de changement de résistance : état de l'art

Dans cette partie, nous décrivons les mécanismes physiques et chimiques proposés dans la littérature pour décrire le changement de résistance des cellules OxRRAM. C'est une photographie des connaissances actuelles sur le sujet. En effet, les phénomènes mis en jeu ne sont pas encore bien compris aujourd'hui et les concepts sont susceptibles d'évoluer. Le modèle filamentaire bénéficie d'un large consensus dans la littérature. Il repose sur la formation et la rupture d'un ou de plusieurs chemins de conduction (filaments conducteurs, notés FC dans la suite) dans la matrice d'oxyde, connectant les deux électrodes (voir FIGURE 1-13). Tout d'abord, nous passons en revue les mesures qui soutiennent ce modèle. Ensuite nous décrirons le mécanisme de changement de résistance plus en détail.

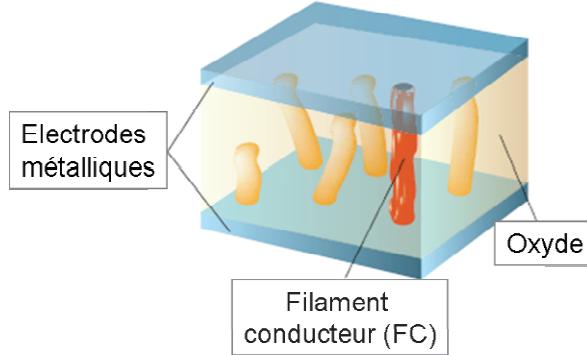


FIGURE 1-13 : Schéma de la conduction par le mécanisme filamentaire dans les empilements M-O-M (OxRRAM) [18].

1.3.1 Caractérisation

L'existence des FC est difficile à confirmer. Les dimensions, la composition, le nombre et la forme des régions actives doivent être mesurés afin de comprendre le fonctionnement des dispositifs OxRRAM. Les mesures physico-chimiques et électriques de la littérature permettent d'établir la faible dimension des régions actives. Ces observations sont à l'origine de l'hypothèse filamentaire.

Origine du modèle filamentaire

Le modèle filamentaire est proposé pour la première fois par Gibbons et al. en 1964 [39]. Dans leur étude, la commutation de résistance de NiO est

expliquée par la formation d'un filament de nickel métallique. L'oxyde de nickel est synthétisé par oxydation thermique d'une couche de nickel métallique (O_2 , de 800 °C à 1200 °C). L'oxyde de nickel non oxydé sert d'électrode inférieure et des électrodes métalliques supérieures (Au, Ag, Al) de différentes tailles sont déposées par évaporation thermique. Lorsque la couche d'oxyde est dans l'état LRS, la diminution de la taille des électrodes influence peu la valeur de la résistance. Le courant qui traverse l'oxyde est donc localisé spatialement, d'où l'idée de chemins de conduction filamentaires. Ce phénomène a été démontré depuis pour d'autres oxydes (ZnO [40], HfO₂ [35] ...). Par exemple, la FIGURE 1-14 montre l'indépendance de la résistance des états LRS et HRS des dispositifs intégrés Ti/HfO₂/TiN du CEA-Leti par rapport à différentes tailles de cellules mémoires [35]. Si le matériau avait subi une transformation de phase homogène, alors la résistance aurait varié proportionnellement à la surface du dispositif. L'invariance de la résistance avec la surface suggère un mécanisme de type filamentaire. La présence d'un chemin de conduction localisé est donc déterminée par les mesures électriques.

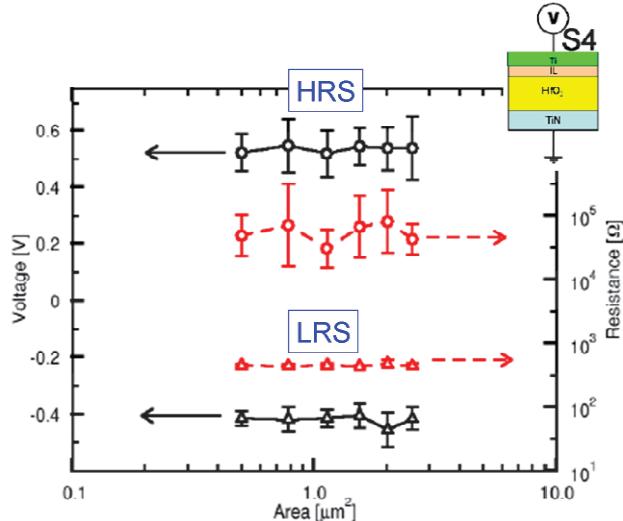
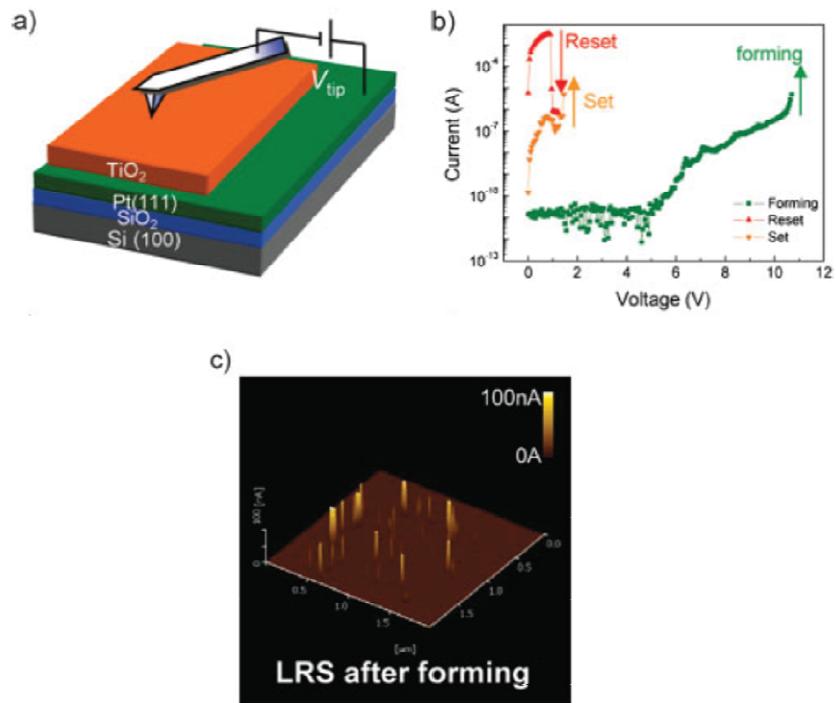


FIGURE 1-14 : Evolution de la résistance et de la tension d'activation en fonction de la dimension des cellules mémoires à base de HfO₂ pour les états LRS et HRS [35].

Des mesures électriques de microscopie à force atomique permettent de mesurer la section des régions actives. La FIGURE 1-15 présente des mesures réalisées sur un empilement Pt/TiO₂ [41]. Les chemins de conduction sont générés localement en appliquant une différence de potentiel entre la pointe conductrice et l'électrode inférieure. Le montage expérimental est schématisé dans la FIGURE 1-15a). Les caractéristiques d'écriture/effacement (FORMING-RESET-SET) sont présentées dans la FIGURE 1-15b). Des

chemins de conduction sont générés. Ensuite, l'intensité du courant est cartographiée en appliquant une polarisation de lecture, tout en balayant l'échantillon avec la pointe. Cette tension est inférieure à la tension de RESET et de SET, afin de ne pas modifier la résistance de l'oxyde. Après FORMING, dans la FIGURE 1-15c), les régions conductrices (LRS) sont localisées par une augmentation de l'intensité de courant (contrastes clairs). Le diamètre des régions conductrices est mesuré. Dans la littérature, il s'étend sur une gamme de quelques nanomètres à une vingtaine de nanomètres pour TiO_2 [41] et NiO [42-43]. Le nombre de régions créées semble dépendre de la taille de l'électrode. Si l'électrode est nanométrique (pointe du microscope à force atomique), une seule région se forme sur la cartographie de courant. Son *et al.*, ont effectué des mesures électriques en utilisant une goutte de mercure de $35 \mu\text{m}$ de diamètre comme électrode supérieure [43]. Celle-ci est déposée sur l'empilement Pt/NiO. Dans ce cas, une multitude de chemins de conduction se forme.



Ainsi, les régions actives sont localisées à l'échelle nanométrique, ce qui alimente l'hypothèse filamentaire et favorise la diminution des dimensions des dispositifs OxRRAM en dessous du noeud technologique 22-nm. Cependant, la taille nanométrique et la localisation aléatoire du FC sous l'électrode supérieure rendent difficile les caractérisations physico-chimiques. La composition, la forme, la taille et le nombre des régions actives restent à confirmer.

Rôle de l'oxygène

Plusieurs travaux de recherche suggèrent que le chemin de conduction correspond à une région d'oxyde déficiente en oxygène. Cette hypothèse est basée sur la migration d'oxygène dans l'oxyde. D'abord, des défauts macroscopiques sont observés dans l'électrode supérieure de l'empilement M-O-M. La FIGURE 1-16 présente des images de microscopie optique et de microscopie à force atomique d'un empilement Pt/TiO₂/Pt vu de dessus [44]. Lorsque l'empilement est polarisé, des bulles se forment au niveau de l'électrode supérieureⁱ. Les bulles disparaissent à l'arrêt de la polarisation, et des déformations morphologiques persistent dans l'électrode. Parfois, les dégâts sont plus importants : l'électrode supérieure est détruite localement [33, 45-47]. Ces observations sont associées à la formation de gaz (O₂), c'est-à-dire que l'oxyde s'appauvrit en oxygène. Ensuite, la capacité de l'électrode supérieure à faire barrière aux fuites d'oxygène de l'oxyde vers l'environnement ambiant impacte les performances des empilements M-O-M. Par exemple, Goux *et al.* ont effectué des mesures électriques sur des empilements TiN/HfO₂/Pt [36]. L'électrode supérieure en platine est connue pour être perméable à l'oxygène. Différentes épaisseurs (20 nm, 70 nm, 300 nm) ont été déposées et les mesures sont effectuées sous air. Lorsque le processus de FORMING est effectué avec une électrode supérieure fine (20 nm), le processus de RESET a un taux de réussite faible (0,5 en mode bipolaire à 0,1 en mode unipolaire). Pour une électrode supérieure épaisse (300 nm), le taux de réussite est nettement plus important (0,9 pour les deux modes). L'électrode fine est plus perméable à l'oxygène, ce qui suggère la fuite des atomes d'oxygène en provenance de l'oxyde. Ainsi, les mesures morphologiques et électriques effectuées dans différents environnements indiquent que l'oxygène joue un rôle prépondérant dans le mécanisme de changement de résistance. Localement, la composition de l'oxyde est probablement modifiée, c'est-à-dire que la quantité d'oxygène diminue. La région active correspond alors à la formation d'une phase métallique (réduction de l'oxyde) ou à la formation d'un sous-oxyde, plus conducteur que la phase

ⁱ Les auteurs des recherches ont mis une vidéo en ligne (<http://iopscience.iop.org/0957-4484/20/21/215201/media>).

oxydée environnante. Cette hypothèse est appuyée par le fait que les métaux de transition sont stables pour plusieurs degrés d'oxydation.

Par conséquent, le fonctionnement des dispositifs OxRRAM semble conditionné par la migration locale des atomes d'oxygène.

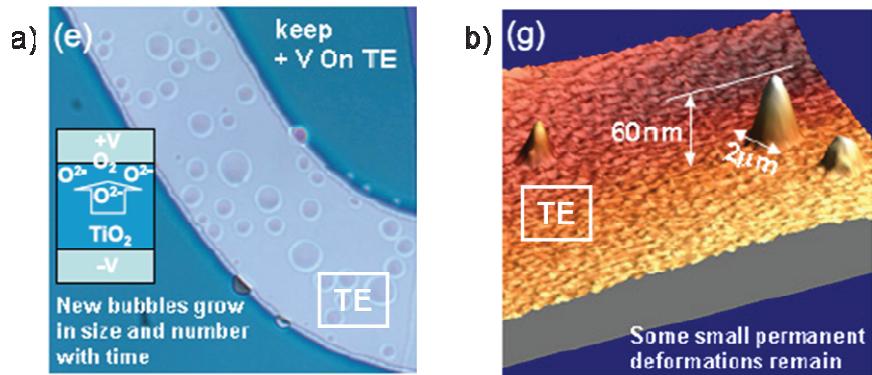


FIGURE 1-16 : Images de l'empilement Pt/TiO₂/Pt vu de dessus : a) Microscopie optique, pendant la polarisation ; b) Microscopie à force atomique, après polarisation [44].

La formation de la phase sous-oxydée conductrice s'explique par la modification de la structure électronique de l'oxyde. La FIGURE 1-17 présente les résultats des calculs *ab-initio* de la densité d'états électroniques (DOS, pour Density Of States) effectués pour un oxyde d'hafnium parfait (HfO₂) et son sous-oxyde (HfO_x) [48]. La création de défauts tels que des lacunes d'oxygène produit des états d'énergie accessibles dans le gap, ce qui suggère que l'oxyde passe d'un état isolant à un état semi-conducteur voire métallique en fonction du nombre de défauts d'oxygène. En effet, plus le nombre de défauts est élevé, plus la largeur de la bande interdite diminue, jusqu'à disparaître.

Le mécanisme de conduction et la composition de la région active pourraient aussi dépendre du matériau utilisé pour les électrodes de l'empilement M-O-M. En effet, plusieurs études rapportent une diffusion d'atomes métalliques en provenance des électrodes en nickel et en cuivre qui pourrait participer au changement de résistance [49-50].

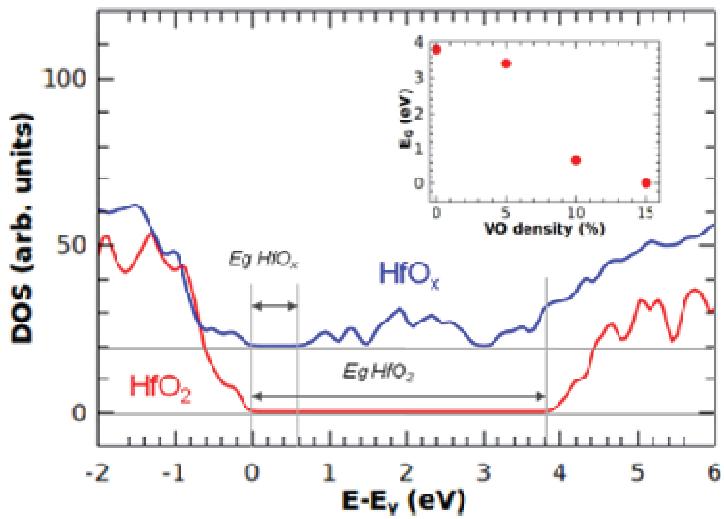


FIGURE 1-17 : Densité d'états électroniques de HfO_2 et de son sous-oxyde HfO_x donnée relativement à la position du haut de la bande de valence [48].

Ainsi la composition de la région conductrice de l'oxyde binaire, probablement déficiente en oxygène, reste à confirmer par des mesures de composition chimique. Un sous-oxyde ou une phase métallique (oxyde réduit ou injection de métal en provenance des électrodes) pourraient se former localement. La mesure de la composition chimique de la région active est indispensable à la compréhension du mécanisme de changement de résistance. Cependant, les analyses physico-chimiques des états HRS et LRS sont encore rares voire inexistantes. Ceci est lié à plusieurs difficultés : a) les faibles dimensions du FC (inférieures à une vingtaine de nm), b) un positionnement aléatoire du FC sous l'électrode supérieure, c) le caractère instable des lacunes d'oxygène (possibilité de recombinaison avec l'oxygène environnant : oxyde, air ambiant). La caractérisation de l'oxygène à l'échelle nanométrique est un enjeu majeur du travail de thèse.

Avancées récentes

Les dimensions, la composition, le nombre et la forme des régions actives sont à confirmer avec des mesures directes, à l'échelle nanométrique. Une percée est réalisée en 2010 par Kwon *et al.*, grâce aux mesures de microscopie électronique en transmission effectuées *in-situ* [47]. Ces mesures ont une résolution nanométrique et sont donc particulièrement adaptées à l'observation des chemins de conduction. Cependant, il existe des difficultés de préparation d'échantillon. Généralement, l'analyse de coupe par microscopie électronique en transmission est problématique. Le repérage préalable de la région conductrice est nécessaire afin d'effectuer la coupe dans la bonne région. De plus cette coupe est amincie en-dessous de 100 nm d'épaisseur pour permettre la transmission du faisceau électronique à travers l'échantillon et la formation d'images. Il est donc difficile de conserver la zone d'intérêt au sein de la lame mince utilisée pour la mesure. L'observation des régions conductrices est donc très difficile, et la plupart des études reportent des observations pour l'état non polarisé (état initial) uniquement.

Kwon *et al.* ont imagé des dispositifs Pt/TiO₂/Pt à l'échelle atomique dans le microscope (TEM) directement après l'étape de FORMING, grâce à un porte échantillon qui permet d'effectuer des mesures électriques *in-situ*. Avec un porte échantillon adapté aux mesures électrique, la région d'intérêt est directement générée dans la coupe, ce qui permet de s'affranchir des difficultés de repérage nécessaires à la préparation d'échantillon. Dans l'état initial, TiO₂ présente plusieurs phases (brookite, rutile ou anastase). La FIGURE 1-18a) présente une image électronique haute résolution effectuée sur la région conductrice (LRS). La région encadrée en bleu correspond à une transition de phase de TiO₂. La FIGURE 1-18b) confronte le cliché de diffraction mesuré dans cette région (à gauche) au cliché de diffraction simulé (à droite). Dans la région encadrée en bleu la phase est de type Magnéli. Cette phase correspond à une phase rutile formée de couches d'octahèdres TiO₆ déficientes en oxygène. Le cristal accommode ces défauts par des distorsions, ce qui donne lieu à la phase de Magnéli. Il en existe plusieurs type, celle-ci est de type Ti₄O₇. Or la phase de Magnéli est connue pour être conductrice à température ambiante. Des informations complémentaires sont obtenues. Les régions actives sont de forme filamentaire (trapézoïdale) et le diamètre varie de 5 à 10 nm. Les FC sont générés perpendiculairement aux électrodes, donc parallèlement au champ électrique appliqué. De plus, les auteurs ont observé la formation de plusieurs chemins de conduction. Certains sont continus et d'autres déconnectés de l'électrode inférieure. Les phases conductrices qui croissent ne sont pas toutes des chemins de fuites du courant. Finalement, le changement de phase local

suggère plutôt que cette cellule OxRRAM fonctionne comme une PRAM (Phase change RAM).

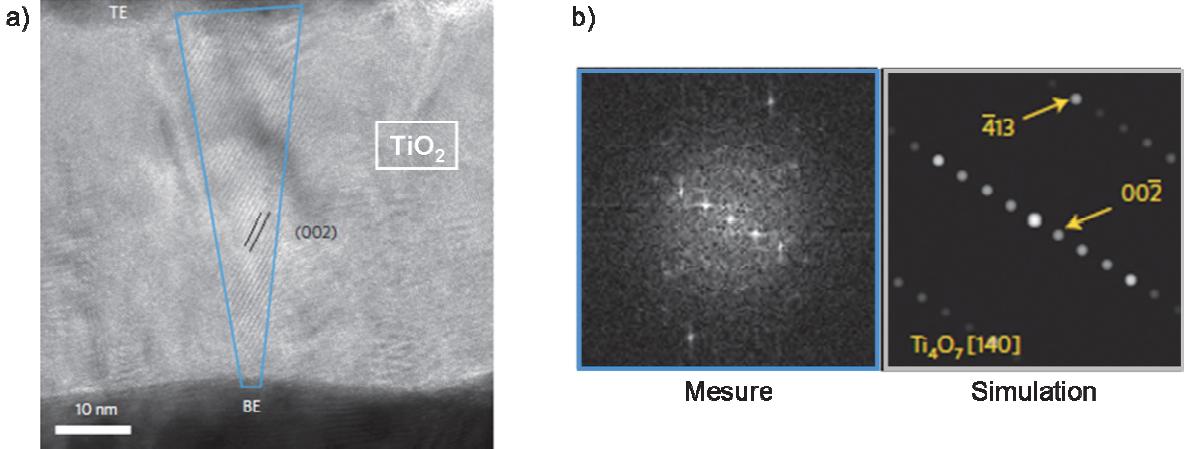


FIGURE 1-18 : Mesures de microscopie électronique en transmission de l'empilement Pt/TiO₂/Pt dans l'état LRS (après FORMING). a) Image haute résolution vue en coupe ; b) Clichés de diffraction de la région encadrée en bleu mesuré par transformée de Fourier rapide (à gauche) et simulé (à droite) [47].

En 2011, le groupe Panasonic confirme la formation d'une phase sous-oxydée pour TaO_x [27]. La FIGURE 1-19 présente l'image de microscopie électronique en transmission de l'empilement Ir/Ta₂O_{5-y}/TaO_x/TaN vu en coupe et la cartographie d'oxygène de la région encadrée. Après le processus de FORMING, TaO_x est dans l'état conducteur LRS. La région conductrice contenue dans la coupe amincie a été repérée préalablement avec des mesures électriques de type EBAC (Electronic Beam Absorbed Current). Cette technique permet d'imager les régions de résistance haute et basse (chemin de conduction) des structures M-O-M en scannant l'échantillon avec un faisceau électronique. L'échantillon est polarisé et le courant absorbé est cartographié. Sur les cartographies élémentaires d'oxygène de l'empilement vu en coupe, une déplétion d'oxygène localisée (~ 10 nm de large) est clairement visible.

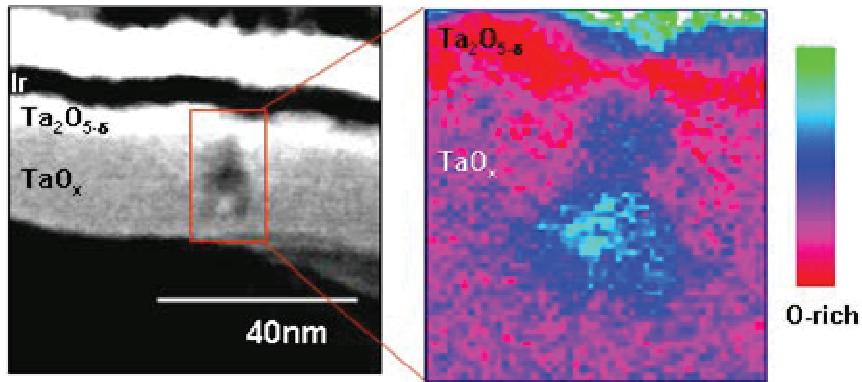


FIGURE 1-19 : Images de microscopie électronique en transmission de l'empilement Ir/Ta₂O_{5-y}/TaO_x/TaN vu en coupe dans l'état LRS (après FORMING). Image haute résolution (à gauche) et cartographie d'oxygène associée à la région encadrée [27].

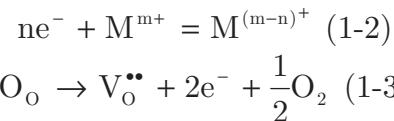
La taille nanométrique de la région conductrice semble confirmée. En revanche, la forme (FC ?), le nombre et la composition (métal, sous-oxyde, transfert de matériau des électrodes, cristallinité) des chemins de conduction restent à confirmer pour de nombreux oxydes. Une percée a cependant été réalisée pour TiO₂ et TaO_x. A partir des mesures physico-chimiques présentées ci-dessus, un mécanisme de changement de résistance des dispositifs OxRRAM est proposé dans la littérature. Il s'appuie sur les déplacements ioniques des atomes d'oxygène.

1.3.2 Hypothèses

Le mécanisme de changement de résistance des dispositifs OxRRAM proposé par Waser est largement accepté dans la littérature [15, 18]. Il se base sur les migrations ioniques (O²⁻) dans l'oxyde. En effet, au moment où ce mécanisme est proposé, l'observation de bulles ou de déformations dans les électrodes est une des seules informations disponibles. La formation de gaz (O₂) est suggérée, ce qui implique le déplacement des atomes O²⁻ de l'oxyde au niveau des électrodes, où ils se déchargent de leurs électrons pour former l'oxygène moléculaire. Dans ce modèle, les réactions d'oxydo-réduction contrôlent le mécanisme de changement de résistance. Par ailleurs, seul le changement de composition interne de l'oxyde est envisagé, sans tenir compte d'une éventuelle migration de matériau métallique en provenance des électrodes. Ce modèle est présenté dans la FIGURE 1-20.

FORMING et SET - Le mécanisme de FORMING active le changement de résistance (LRS ⇔ HRS) de l'oxyde. La polarisation appliquée sur le matériau

vierge isolant (PRS) entraîne, à la tension seuil $V_{FORMING}$, son basculement dans l'état conducteur (LRS). Dans les oxydes de métaux de transition (M_xO_y), les anions sont plus mobiles que les cations. Lors du processus de FORMING, les ions O^{2-} se déplacent vers l'anode (polarisée positivement). Des réactions de réduction (1-2) et d'oxydation (1-3) se produisent dans l'oxyde et à l'interface métal (anode)/oxyde :



Les atomes d'oxygène et les lacunes sont indexées avec la notation de Kröger-Vink [51]. Les atomes d'oxygène aux positions normales du réseau cristallin sont notés O_O . Les lacunes d'oxygène positionnées aux nœuds du réseau cristallin, en remplacement des atomes O_O sont notées V_O^{2-} . L'exposant indique que le défaut possède une charge relative positive (2+). Le site a perdu deux électrons comparé au cristal parfaitⁱⁱ. Les atomes d'oxygène évoluent donc vers une forme d'oxygène moléculaire ou participent à l'oxydation du matériau de l'électrode (s'il n'est pas un métal noble). Les lacunes d'oxygène, chargées positivement, se déplacent dans le sens opposé, vers la cathode (polarisée négativement). Une région conductrice riche en lacunes d'oxygène se forme, elle correspond à une phase sous-oxydée ou métallique. Ainsi, le filament conducteur, riche en lacunes d'oxygène, se forme à la cathode et croît en direction de l'anode parallèlement au champ électrique. Lorsque le contact est établi, la résistance de la structure $M-O-M$ chute, l'état LRS est atteint.

Le mécanisme de SET, qui se déclenche à la tension V_{SET} , fait commuter l'oxyde vers l'état conducteur de faible résistance (HRS \Rightarrow LRS). Il est identique au processus de FORMING. En plus des effets du champ électrique, les effets thermiques peuvent également participer aux déplacements ioniques et à la formation de lacunes d'oxygène. En effet, lors du passage du courant (en général de quelques μA à quelques mA) dans le chemin de conduction de section nanométrique, une forte élévation de température est attendue (plusieurs centaines de degrés K [53]) en raison de l'effet Joule. Or, l'élévation de la température entraîne une dégradation de l'oxyde. D'un point de vue thermodynamique, la phase riche en lacunes d'oxygène devient plus stable

ⁱⁱ Dans la pratique, le nombre de charges présentes au niveau des ions oxygène (et des lacunes) est incertain. Dans les publications, la charge attribuée aux ions oxygène est -2, dans une première approche. Récemment, les simulations *ab-initio* de la référence [52] ont montré qu'en termes de défaut ponctuel, le couple lacune d'oxygène (2+)/oxygène interstitiel (2-) est le plus stable. L'énergie de formation est minimale pour ce type de défauts dans HfO_2 .

que la phase riche en oxygène. De plus, la montée en température entraîne la diffusion des ions O^{2-} .

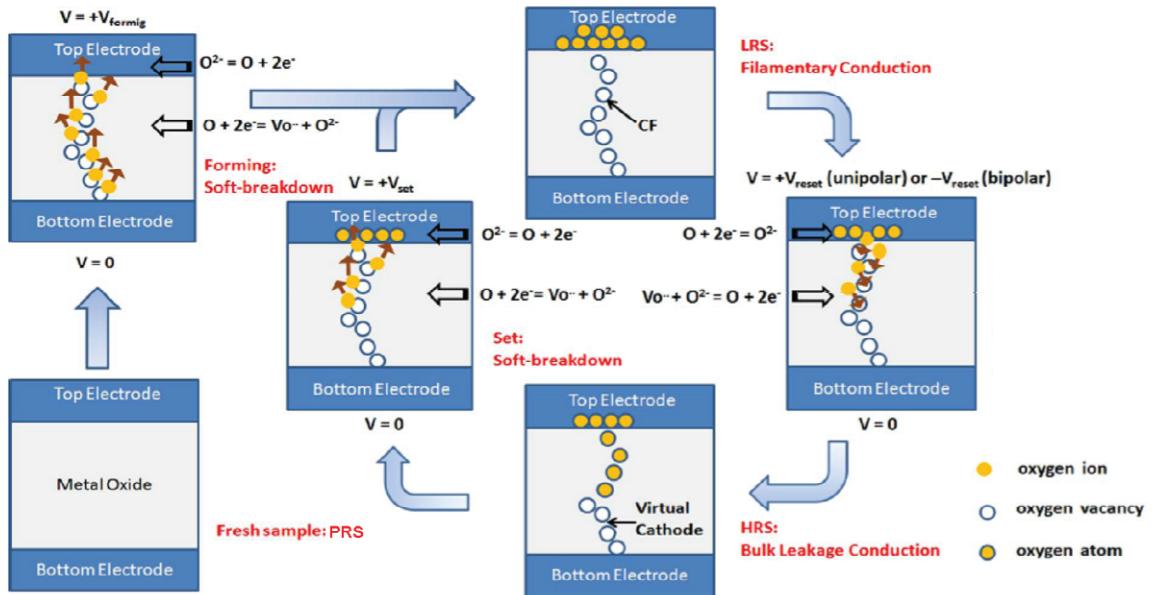


FIGURE 1-20 : Mécanisme de changement de résistance (unipolaire et bipolaire) impliquant des migrations ioniques (O^{2-}) et des réactions d'oxydo-réduction. Adapté de la référence [54].

RESET – Le processus de RESET se déclenche à la tension V_{RESET} . Il consiste à rompre le filament conducteur, la résistance de l'oxyde est modulée localement (LRS \Rightarrow HRS). Des ions O^{2-} sont réinjectés dans l'oxyde: ils se recombinent avec les lacunes d'oxygène ou oxydent les atomes métalliques. Des réactions d'oxydation entrent de nouveau en jeu. Le mécanisme dépend du mode de changement de résistance (unipolaire ou bipolaire). Comme nous l'avons indiqué, les moteurs du déplacement des atomes d'oxygène sont le champ électrique et l'élévation de la température. Dans le mode bipolaire, la polarité des tensions seuil de RESET et de SET sont inversées, ce qui suggère que les effets du champ électrique dominent. Les atomes d'oxygène migrent à l'anode lors du FORMING et du SET. Celle-ci agit comme un réservoir d'oxygène, dans lequel les atomes sont stockés sous forme d'oxygène moléculaire ou d'oxyde métallique. Lorsque la polarité est inversée, l'anode devient la cathode (polarité négative). Les ions O^{2-} sont entraînés vers l'anode (ancienne cathode). L'oxydation du filament conducteur entraîne une chute de résistance. L'état HRS est atteint. Dans le mode unipolaire, les processus de RESET et de SET se produisent dans la même polarité, ce qui suggère que les effets thermiques

dominent. Récemment, Ielmini a synthétisé les connaissances actuelles en matière de mécanisme unipolaire [55]. La première hypothèse est l’oxydation du FC. Des atomes d’oxygène sont disponibles dans l’oxyde environnant le filament ou dans l’anode (suite au FORMING/SET). Dans le mécanisme unipolaire, la tension de RESET est toujours inférieure à la tension de SET (et de FORMING). La dissipation d’énergie Joule est moins élevée, donc la température est plus faible. Dans ce cas, la phase riche en oxygène est la plus stable thermodynamiquement. De plus l’élévation de la température en présence d’un gradient de concentration favorise le déplacement des atomes. Ainsi, le FC riche en lacunes d’oxygène s’oxyde, d’où une augmentation de la résistance. Une autre hypothèse est la fonte du FC. L’élévation locale de la température au voisinage du point de fusion du FC conducteur produit sa rupture.

Le lieu et l’étendue de la rupture du chemin de conduction est incertain pour les mécanismes unipolaire et bipolaire. La plupart des études considèrent que le pont conducteur n’est pas totalement dissolu. En effet, la tension de FORMING, qui génère l’état LRS pour la première fois, est toujours supérieure à la tension de SET. Moins d’énergie est donc nécessaire pour produire l’état LRS après le FORMING, ce qui suggère que des segments de chemin de conduction subsistent. Le lieu de la rupture du FC est débattu dans la littérature. Les hypothèses sont les suivantes. Dans le mode bipolaire, il intervient à l’interface électrode/oxyde où les atomes d’oxygène sont stockés. Dans le mode unipolaire, la température maximale est atteinte au centre du filament mais cette zone peut migrer vers les électrodes en fonction de sa forme [53].

Pour conclure, les caractéristiques de la région active sont encore mal connues. Si le caractère localisé de la région active à l’échelle nanométrique semble avéré, la forme, la quantité et la composition des régions actives restent à découvrir. Le rôle de l’oxygène dans le mécanisme de changement de résistance est à confirmer. Des progrès ont été faits récemment, notamment pour les oxydes TaO_x et TiO_2 .

1.4 Orientation du travail de thèse

L’objectif de cette thèse est d’améliorer la compréhension du mécanisme de changement de résistance des dispositifs OxRRAM, dans le but de produire des dispositifs plus performants. L’étude se concentre sur la caractérisation physico-chimique de régions conductrices après claquage diélectrique, afin de modéliser les mécanismes mis en jeu à l’échelle nanométrique. Les mesures électriques permettent également de mieux appréhender les phénomènes mis en jeu, cette partie est traitée dans la thèse d’Eddy Tirano (CNRS/IM2NP), menée

en parallèle au CEA-Leti. Dans un premier temps, nous avons étudié le phénomène de claquage diélectrique irréversible. Dans un second temps, nous avons étudié le FORMING, afin de poser les bases de l'étude des processus de SET/RESET.

Deux oxydes à changement de résistance sont étudiés : l'oxyde de nickel et l'oxyde d'hafnium. Ces oxydes sont déposés en couches minces sur une électrode métallique, elle-même déposée sur un substrat de silicium. La synthèse des matériaux s'est effectuée en salle blanche au CEA-Leti. La sélection des matériaux et les procédés de dépôt utilisés sont détaillés en début de chapitre (3 et 4). Les procédés de dépôts sont les mêmes que pour les dispositifs intégrés, de manière à se rapprocher des mécanismes mise en jeu dans les structures réelles.

Le challenge principal de cette thèse est de caractériser la région active. De taille nanométrique, elle est enterrée sous l'électrode supérieure de la structure M-O-M. De plus elle est générée de manière aléatoire. La localisation est donc une difficulté majeure. Par ailleurs, la taille de la région à analyser est petite comparée à la taille de sonde de la plupart des techniques de caractérisation. Ce qui suppose que la matrice environnante, isolante, domine le signal enregistré. Le choix des techniques de caractérisation est donc primordial.

Pour résoudre le problème de la localisation des chemins de conduction, nous travaillons avec des dépôts de couches minces, sans électrode supérieure. L'électrode supérieure est remplacée par une pointe conductrice, amovible. Pour les techniques de caractérisation faiblement résolues spatialement, cela permet de générer un nombre conséquent de régions d'intérêt, et d'augmenter le signal lié au matériau dans l'état conducteur. Pour les techniques résolues à l'échelle nanométrique, cela facilite le repérage des régions d'intérêt. Ces problématiques sont détaillées dans la thèse. La caractérisation des régions actives a été possible par le choix des techniques de caractérisation, la mise en place de protocoles de préparation d'échantillons et de caractérisation physico-chimique pertinents. Au niveau des techniques de caractérisation, la microscopie électronique en transmission (TEM) et la spectroscopie de photoélectrons (XPS) ont été utilisées initialement. Les techniques d'analyses spécifiques (par exemple les pertes d'énergie des électrons dans le TEM, rayonnement synchrotron pour l'XPS) se sont précisées au fur et à mesure, en fonction des résultats. L'utilisation de la microscopie à force atomique conductrice s'est avérée indispensable en fin de thèse. Les techniques d'analyse basées sur une gravure par abrasion ionique ont été exclues dès le départ du fait de leur caractère invasif vis-à-vis d'une analyse de la composition en oxygène. L'abrasion préférentielle des atomes d'oxygène par rapport aux atomes métalliques modifie la composition chimique. La richesse des moyens disponibles à la PFNC

Orientation du travail de thèse

(PlateForme de NanoCaractérisation) s'est avérée idéale pour construire et affiner les protocoles de caractérisation les plus pertinents.

Chapitre 2

Techniques de caractérisation utilisées

Ce chapitre présente les techniques de caractérisation électriques et physico-chimiques utilisées. Le principe et les paramètres expérimentaux sont décrits. Dans le cadre de notre étude, l'intérêt et les contraintes de chaque technique sont expliqués.

2.1 Mesures électriques sur banc de mesures

Les caractéristiques courant-tension ($I-V$) sont largement utilisées dans la littérature pour mesurer les propriétés électriques de changement de résistances des structures M-O-M. La variation de l'intensité du courant traversant l'oxyde est mesurée en fonction de la tension appliquée perpendiculairement aux couches. Les caractéristiques $I-V$ permettent de remonter à l'état de résistance de l'oxyde, et de déterminer notre capacité à la moduler. La technique est aussi utilisée, dans notre cas, pour induire un changement de résistance localisé au sein des oxydes étudiés. En particulier, la formation d'un grand nombre de régions conductrices est obtenue au moyen d'une carte à pointes et au déplacement automatisé des pointes à la surface de l'échantillon.

Les caractérisations physico-chimiques de notre étude sont réalisées sur des empilements métal/oxyde sans électrode supérieure permanente. Pour en déterminer les propriétés électriques, la pointe métallique en appui avec la surface d'oxyde joue le rôle de l'électrode supérieure. Des dépôts métalliques ont également été réalisés pour étudier les propriétés électriques d'une structure M-O-M complète. Dans ce cas la pointe métallique est en contact avec l'électrode supérieure déposée. Dans la suite, nous décrivons le principe des mesures $I-V$ et l'instrumentation utilisée.

2.1.1 Principe

La mesure de la variation de l'intensité de courant traversant l'oxyde en fonction de la tension appliquée (caractéristique courant-tension) permet de visualiser le changement de résistance. La FIGURE 2-1 présente le schéma du principe des mesures électriques $I-V$ d'un empilement métal/oxyde/métal (m/o/m) et le circuit électrique équivalent. Une différence de potentiel V_a est appliquée entre les deux électrodes métalliques via une source de tension externe. Le courant I qui circule dans l'oxyde polarisé est extrait et enregistré en fonction de la tension. L'intensité du courant électrique qui traverse l'oxyde permet de remonter à son état de résistance grâce à la loi d'Ohm. L'empilement m/o/m est modélisé par une résistance dont la valeur $R_{m/o/m}$ varie en fonction de la tension effective appliquée sur l'empilement $V_{m/o/m}$.

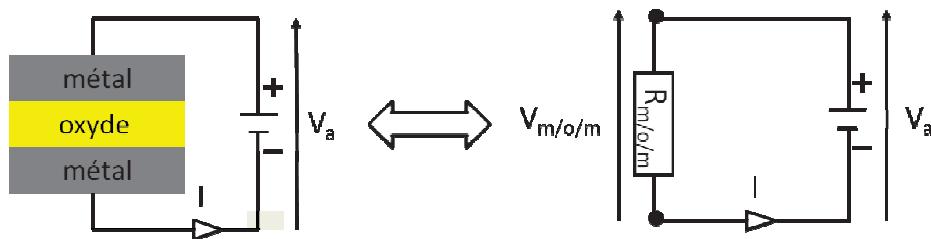


FIGURE 2-1 : Principe des mesures électriques $I-V$ d'un empilement métal/oxyde/métal. a) Représentation schématique. b) Circuit électrique équivalent.

2.1.2 Instrumentation

Pour les mesures électriques nous avons utilisé des bancs de mesures de type Cascade Microtech (Summit 11000 manual wafer prober et 12000 semi-automatic wafer prober, pour les mesures avec la carte à pointes). Tout deux sont équipés d'une source de tension HP 4155A (limite de détection de courant 100 mA - 1 fA). La polarisation de l'échantillon s'effectue de la façon suivante: une (des) pointe(s) métallique(s) polarisée(s) est (sont) mise(s) en contact avec la surface de l'échantillon puis le support métallique du banc de mesures (*chuck*) mis à la masse est contacté avec l'électrode inférieure de l'échantillon. Ce contact électrique est réalisé par l'application de scotch carbone conducteur (Agar scientific) à la fois sur le côté de l'échantillon et le *chuck* (porte-échantillon). Nous avons vérifié la conduction ohmique (contact métal/métal) du contact inférieur. Le mode de conduction de ce contact est donc similaire à un contact direct entre la pointe polarisée et l'électrode métallique. Les pointes métalliques utilisées sont en tungstène (Cascade Microtech), en alliage cuivre-

beryllium et en tungstène recouvert d'un dépôt d'or (cartes à pointes, Euroboard). La résistance de contact mesurée sur l'aluminium est de l'ordre de la dizaine de $\text{m}\Omega$ pour les pointes en tungstène et en cuivre-béryllium. Lors de la caractérisation électrique, la région d'oxyde polarisée est dépendante de la taille de l'électrode supérieure. La surface de contact pointe/échantillon est estimée à $1000 \mu\text{m}^2$. La force d'appui des pointes est réglée avec une vis micrométrique de manière à la minimiser mais n'est pas connue précisément.

Pour générer un grand nombre ($\sim 10^5$ pour quelques mm^2) de régions conductrices, nous utilisons une carte à pointes métalliques et un programme informatique pour déplacer les pointes automatiquement. La FIGURE 2-2 présente la photographie d'une carte à pointes (à gauche) et un agrandissement des deux rangées de pointes (à droite). Deux rangées de pointes sont adressées par la source de tension. Un programme informatique (Visual Basic) conçu au LETI par Jacques Cluzel est utilisé pour sélectionner les pointes à adresser. Il permet de déplacer les pointes à la surface de l'échantillon et de réaliser un contact surface/pointe à chaque déplacement latéral. L'amplitude minimum des déplacements est limitée par le fonctionnement du banc de mesures électriques ($20 \mu\text{m}$ en X et Y). Une tension constante identique est appliquée au niveau de chaque pointe métallique. La carte à pointes est également utilisée en mode manuel pour réaliser des caractérisations $I-V$ en utilisant le même protocole que dans la section 2.1.1. Dans ce cas, une seule pointe est adressée.

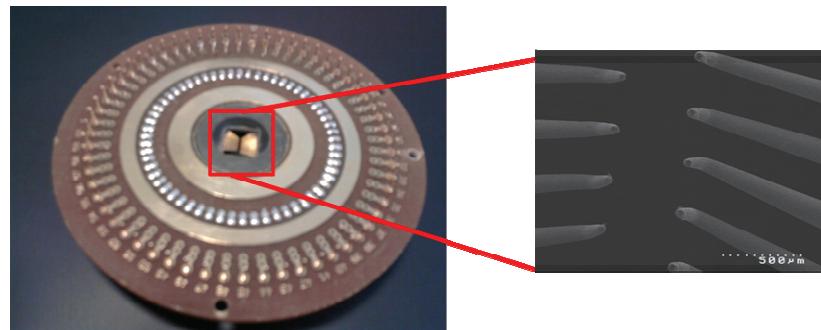


FIGURE 2-2 : Photographie d'une carte à pointes (à gauche). Image SEM (Scanning Electron Microscopy) en électrons secondaires focalisée sur les pointes métalliques (à droite).

2.2 Spectroscopie électronique de photoémission

La spectroscopie de photoémission (XPS pour X-Ray Photoelectron Spectroscopy) est une technique d'analyse de surface non destructive. Elle est basée sur l'analyse de la dispersion en énergie cinétique des électrons des atomes ionisés par les photons X. Cette technique permet de détecter un grand nombre d'éléments chimiques. Par ailleurs, la technique détecte les variations d'environnement chimique des atomes. Les informations reportées ici proviennent des références [56-58]. Nous décrivons le principe physique de l'XPS, l'analyse chimique, le traitement des données associé et l'instrumentation.

2.2.1 Principe

Le matériau à analyser est irradié avec un flux de rayons X quasi monochromatique. L'absorption des photons X par le matériau se traduit par l'éjection d'un photoélectron par effet photoélectrique. Les atomes dont les électrons de cœur ont une énergie de liaison inférieure à l'énergie des photons sont ionisés. L'énergie cinétique des photoélectrons est analysée. L'énergie de liaison (E_l) des électrons de cœur est calculée à partir de la relation de conservation de l'énergie :

$$E_l = h\nu - E_{cin} - \varphi_a \quad (2-1)$$

où E_{cin} est l'énergie cinétique du photoélectron, $h\nu$ l'énergie du faisceau de photons monochromatique, et φ_a le travail de sortie de l'analyseur. Comme l'énergie de liaison est propre à chaque atome pour une orbitale donnée, les éléments chimiques peuvent être identifiés. Par ailleurs, l'énergie de liaison des électrons de l'atome ionisé est sensible à l'environnement chimique. Elle est référencée par rapport au niveau de Fermi de l'échantillon. En résumé, les spectres de photoélectrons sont formés des électrons de cœur et de valence ainsi que d'électrons secondaires formant un fond continu.

L'XPS est une technique d'analyse de surface en raison de la faible distance d'échappement des électrons du matériau. Le transport du photoélectron jusqu'à la surface du matériau dépend de l'angle de collection et de son libre parcours moyen. L'épaisseur maximale de matériau analysée (Z) est déterminée par la relation :

$$Z = 3\lambda \cos\theta \quad (2-2)$$

avec θ l'angle d'émission de l'électron par rapport à la direction normale à la surface de l'échantillon, λ le libre parcours moyen de l'électron émis par une orbitale donnée des atomes du matériau. Le libre parcours moyen d'un électron dépend de son énergie cinétique et du matériau traversé. L'énergie cinétique des électrons accessible en laboratoire est inférieure à 1500 eV en raison de l'énergie limitée des raies d'excitation utilisées ($h\nu = 1486,6$ et $1253,6$ eV pour des anodes en aluminium et magnésium). La profondeur d'analyse maximale avoisine au plus une dizaine de nanomètres car le libre parcours moyen des photoélectrons est généralement de l'ordre de 2-3 nm. Le rayonnement synchrotronⁱⁱⁱ présente une énergie d'excitation plus élevée ($h\nu \sim$ plusieurs keV) ce qui permet d'augmenter l'énergie cinétique des photoélectrons et d'augmenter la profondeur d'analyse. Les mesures XPS s'effectuent sous ultravide pour éviter les collisions électrons-particules et maximiser la probabilité de transmission des électrons jusqu'à l'analyseur.

2.2.2 Analyse chimique semi-quantitative

L'XPS mesure la composition chimique relative de l'échantillon. La concentration de l'atome à quantifier est proportionnelle à l'intensité du pic de photoémission, après soustraction d'un bruit de fond de type Shirley. Pour un élément A dans une matrice homogène de i éléments, la concentration relative C_A est calculée par la relation :

$$C_A = \frac{\frac{I_A}{\sigma_A \lambda_A T_A}}{\sum_i \frac{I_i}{\sigma_i \lambda_i T_i}} \quad (2-3)$$

Avec σ la section efficace de photoionisation, λ le libre parcours moyen, T la fonction de transmission de l'analyseur et I l'intensité du pic de photoémission. Le produit de ces trois facteurs constitue ce que l'on appelle le facteur de sensibilité de l'élément i. La sensibilité chimique de l'XPS approche 0,1% at. de la matrice. L'erreur sur la quantification est assez élevée +/-20% du fait de l'utilisation de facteurs de sensibilité tabulés pour des matrices de référence.

ⁱⁱⁱ Le rayonnement synchrotron est émis par des particules chargées accélérées avec des trajectoires courbes dans un anneau de stockage. Nous abordons ici uniquement le cas du rayonnement X dur ($h\nu > 2$ keV).

2.2.3 Analyse de l'environnement chimique des atomes

L’XPS permet l’identification de l’environnement chimique des atomes par l’analyse du déplacement des raies mesurées. Plusieurs processus peuvent provoquer le déplacement des pics: le déplacement chimique, le déplacement du niveau de Fermi et l’effet de charge. Le déplacement chimique, associé à une modification de l’énergie de liaison des niveaux de cœur, est l’effet prépondérant.

L’environnement chimique des atomes impacte les énergies de liaison des électrons de cœur. Le déplacement chimique ΔE_{ch} est lié à la polarité des liaisons chimiques. Il se décompose en deux contributions dues à des effets d’état initial et d’état final :

$$\Delta E_{ch} = -\Delta \varepsilon + \Delta E_{relax} \quad (2-4)$$

Le terme $\Delta \varepsilon$ reflète l’état initial, c'est-à-dire avant photoémission. Il est impacté par l’environnement chimique. Considérons un atome A en présence d’un ligand B plus électronégatif ($\chi_A < \chi_B$). Le ligand B attire les électrons impliqués dans la liaison chimique avec A. Au niveau de l’atome A, le transfert de charges diminue l’écrantage de la charge du noyau atomique chargé positivement et provoque la contraction des orbitales atomiques. L’énergie de liaison des électrons de cœur augmente de $-\Delta \varepsilon$ (avec $\Delta \varepsilon > 0$ par convention). Ainsi, l’énergie de liaison des électrons de cœur de A augmente avec l’électronégativité et le nombre de ligands B. Le terme ΔE_{relax} reflète l’état final du système, c'est-à-dire après création de la lacune. L’énergie de liaison des électrons de cœur est diminuée par un effet d’écrantage de cette lacune par le nuage électronique. La contribution de l’état final est très difficile à estimer mais souvent minoritaire. En général, le déplacement chimique est interprété en ne prenant en compte que le terme d’état initial $\Delta \varepsilon$. Sur les spectres de photoémission, le déplacement chimique se matérialise par un décalage des raies ou un changement de forme.

Le déplacement du niveau de Fermi ΔE_F reflète le phénomène d’ancrage du niveau de Fermi dans les isolants et les semi-conducteurs. Il s’agit du déplacement statique de toutes les orbitales atomiques dans la même direction. Dans ce cas, les énergies de liaison des électrons de cœur varient dans le même sens indépendamment du type d’atome. La position de la structure de bandes par rapport au niveau de Fermi est notamment influencée par le dopage

donneur ou accepteur. Le terme de déplacement du niveau de Fermi constitue un abus de langage (on parle plutôt de décalage de bandes de valence et de conduction), mais comme il est largement repris dans la littérature nous le conservons.

L'effet de charge est décrit dans le paragraphe qui suit.

2.2.4 Traitement des données XPS

Dans ce travail de thèse, l'évolution de l'environnement chimique des atomes est étudiée avant et après la génération de zones conductrices dans l'oxyde. La forme et la position en énergie des niveaux électroniques de cœur sont mesurées. Une analyse détaillée des spectres obtenus permet leur décomposition en plusieurs contributions représentatives des différents environnements chimiques.

La procédure d'analyse d'un spectre de photoémission s'effectue en trois étapes :

1 - Calibration en énergie des spectres de photoémission. Un échantillon métallique sert de référence. En général, les spectres sont repositionnés en énergie par rapport au niveau de Fermi de l'or ou à la raie de photoémission Ag $3d_{5/2}$ de l'argent. Des mesures répétées de ce type permettent de déterminer l'incertitude associée à la détermination des énergies de liaison. Cette erreur est d'autant plus faible que la résolution énergétique totale est élevée, c'est-à-dire que les pics ont une faible FWHM.

2 - Correction de l'effet de charge. Dans le cas des isolants, l'émission des photoélectrons laisse des charges positives résiduelles qui ne s'écoulent pas. L'oxyde se charge positivement, ce qui ralentit les photoélectrons. Les énergies de liaison mesurées sont déplacées vers les hautes énergies. Généralement les spectres sont repositionnés par rapport à la position de référence du pic C 1s de contamination de surface ($E_L = 284,8$ eV [56]).

3 - Le spectre de photoémission du niveau électronique de cœur de l'atome considéré est analysé. Le bruit de fond constitué des électrons secondaires est modélisé (loi de type Shirley) et soustrait. Ensuite, le spectre est décomposé en composantes mathématiques principales avec des fonctions Gaussiennes et Lorentziennes. Le nombre, la position et la forme des composantes permet de déterminer l'environnement chimique des atomes.

2.2.5 Instrumentation et paramètres expérimentaux

Pour étudier l'évolution de l'environnement chimique dans nos échantillons, une analyse fine de la forme des raies de photoémission est nécessaire. La précision de cette analyse est liée à la résolution en énergie de la mesure. La résolution en énergie totale ΔE_{totale} dépend de la résolution énergétique de la source X et de la résolution énergétique de l'analyseur :

$$\Delta E_{tot} = \sqrt{(\Delta E_{source})^2 + (\Delta E_{analyseur})^2} \quad (2-5)$$

La résolution énergétique de la source de photons X notée ΔE_{source} dépend du pouvoir résolvant de l'optique utilisée et de la dispersion énergétique du flux de photons. La résolution de l'analyseur $\Delta E_{analyseur}$ dépend de la géométrie et des réglages utilisés lors de l'analyse. La mesure de ΔE_{totale} s'effectue en mesurant l'extension du niveau de Fermi de l'or ou la largeur de la raie de photoémission Ag $3d_{5/2}$ de l'argent.

Dans cette thèse, des mesures de laboratoire avec une source de rayons X monochromatique de laboratoire (Al-K α) ont été effectuées. Rapidement, l'utilisation du rayonnement synchrotron s'est avérée nécessaire en raison de sa meilleure résolution énergétique totale et de sa brillance supérieure à une source de laboratoire. De plus, le rayonnement synchrotron donne accès à une large gamme du spectre électromagnétique, et donc d'énergie de rayonnement, ce qui permet de faire varier la profondeur d'analyse. L'utilisation des rayons X durs ($h\nu \sim 2$ à 10 keV) permet de sonder le matériau en profondeur. Les campagnes de mesures XPS haute énergie (HAXPES pour Hard X-Ray PhotoElectron Spectroscopy) ont été réalisées à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) sur les lignes de lumière Id32 et Id16. Des descriptions détaillées des lignes sont disponibles aux références [59] et [60]. Le tableau TABLEAU 2-1 résume les caractéristiques des mesures XPS réalisées avec une source de laboratoire et avec le rayonnement synchrotron.

Source	$h\nu$ (eV)	Taille de spot	Analyseur	ΔE_{totale} (meV)
Laboratoire (Al-K _α)	1486,6	1 mm x 1 mm	Omicron Nanotechnology	700
Synchrotron Id16	8795	100 μm x 300 μm	Volpe ^{iv}	350
	2100			300
Synchrotron Id32	6500	200 μm x 200 μm	SPECS-Phoibos	510
	9750			370

TABLEAU 2-1 : Instrumentation et paramètres expérimentaux des mesures XPS.

2.3 Microscopie à force atomique

Un AFM est basé sur l'utilisation d'une pointe effilée au bout d'un levier qui sert de détecteur de force. La FIGURE 2-3 présente le schéma d'un AFM conventionnel. L'instrument comporte un levier avec une pointe à l'extrémité, monté sur un tube piézoélectrique, un laser, un détecteur optique et une boucle de rétroaction. En mode contact, la pointe en appui à la surface de l'échantillon subit une interaction répulsive. La topographie est imagée en balayant la surface de l'échantillon avec la pointe, tout en maintenant la force pointe/surface constante grâce à une boucle de rétroaction. Le rayonnement laser est réfléchi par l'extrémité du levier vers la position de référence au niveau du photodétecteur. Une variation de topographie provoque un déplacement de la position du laser. La boucle de rétroaction agit pour replacer le spot laser à la position de référence et ainsi maintenir la force pointe/surface constante. La position en Z de l'ensemble pointe/levier est modulée par l'extension ou la rétraction d'un matériau piézo-électrique. Le mouvement en Z du matériau piézo-électrique est transmis sous forme de tension au logiciel qui transforme ce signal en contraste sur l'image enregistrée. L'activation du matériau piézo-électrique dans les directions X/Y par l'application d'une tension permet de déplacer la pointe à la surface de l'échantillon. La cartographie de topographie représente la hauteur de la pointe en contact avec l'échantillon enregistrée lors du balayage dans les directions X/Y . La résolution spatiale

^{iv} Les caractéristiques de l'analyseur VOLPE développé par P. Torelli, *et al.* sont détaillés dans la référence [59].

latérale dépend de la taille du sommet de la pointe (rayon de courbure) et avoisine généralement la dizaine de nanomètres. Dans la direction verticale, la résolution spatiale est de l'ordre de l'Angström.

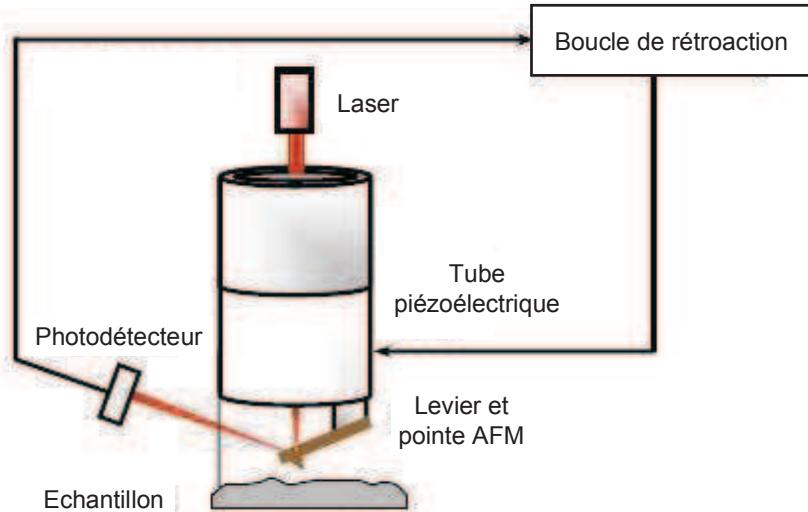


FIGURE 2-3 : Schéma représentant un AFM conventionnel.

2.3.1 Mesures de caractéristiques $I-V$

Les mesures de courant s'effectuent avec une pointe conductrice dans le mode contact en balayant la surface de l'échantillon ou en statique (pointe immobile). Dans cette étude, les caractéristiques $I-V$ de changement de résistance de l'empilement TiN/HfO₂ sont mesurées par C-AFM (Conductive AFM) en mode contact statique. Le courant circulant entre la pointe et l'échantillon est mesuré lorsqu'ils sont en contact. La mesure électrique bénéficie de la résolution spatiale de l'AFM. Une pointe conductrice et une source de tension sont nécessaires. Nous avons utilisé une source de tension externe (HP 4155A). La source de tension connectée à l'échantillon ou à la pointe conductrice induit une chute de potentiel dans l'échantillon et le courant extrait est enregistré.

2.3.2 Cartographie de résistance et de topographie

Dans cette thèse, les mesures SSRM (Scanning Spreading Resistance Microscopy) sont utilisées pour repérer les régions de l'oxyde commutées électriquement. En SSRM, la topographie de surface et la résistance de l'échantillon sont mesurées simultanément à l'échelle nanométrique. Une pointe conductrice est connectée au module de mesure SSRM qui comprend

l'électronique nécessaire pour polariser l'échantillon (V_{bias}) et mesurer simultanément le courant I . Une fois l'échantillon polarisé, le courant qui circule entre la pointe AFM conductrice et l'échantillon polarisé passe par un amplificateur logarithmique afin d'augmenter la gamme de résistance mesurable. La résistance est calculée par la loi d'Ohm. Le signal de sortie est une tension définie par la relation :

$$V_{SSRM} = \text{sign}(V_{bias}) \left(6 + \log \frac{I}{V_{bias}} \right) \quad (2-6)$$

La résistance de l'échantillon et la topographie de surface sont enregistrées à chaque position X/Y de la pointe.

2.3.3 Effets environnementaux

L'environnement dans lequel les mesures électriques sont effectuées doit être contrôlé. Comme la pointe AFM est effilée, un champ électrique important s'exerce sur les molécules d'eau présentes à la surface de l'échantillon et dans l'atmosphère ambiante. La dissociation de l'eau ($H_2O \Rightarrow H^+ ; OH^-$) perturbe les mesures électriques. L'effet le plus connu est la formation d'une couche d'oxyde à la surface de l'échantillon, lorsque celui-ci est polarisé positivement ou lorsque la pointe est polarisée négativement [61]. Dans notre cas, cette croissance supplémentaire d'oxyde peut conduire à des tensions de claquage diélectrique supérieures à la valeur attendue. En effet, la couche d'oxyde constitue une barrière de potentiel au passage des électrons. Un autre effet de la dissociation de l'eau est l'injection d'espèces chargées (OH^- , H^+) dans le matériau. Ces défauts électriques permanents sont responsables des courants de fuite qui peuvent gêner la mesure [62]. Dans ce travail de thèse, les mesures AFM sont réalisées sous une atmosphère sèche d'azote (humidité < 2%) et l'échantillon est chauffé (typiquement à 120 °C pendant une nuit) pour éliminer la couche d'eau en surface. Ces précautions nous permettent de limiter l'impact environnemental sur nos mesures électriques.

2.3.4 Instrumentation

Les mesures électriques C-AFM et SSRM ont été réalisées avec le Dimension 3100 (Bruker). Le courant mesurable s'étend dans la gamme 100 mA – 1 fA et 100 μ A – 100 pA pour la source de tension externe HP 4155A utilisée en C-AFM et pour le module SSRM (Bruker) respectivement. Les pointes AFM utilisées (Nanosensor, CDT-FMR) sont constituées d'une pointe en silicium avec un revêtement conducteur en diamant dopé au bore d'une

centaine de nanomètres d'épaisseur. La résistivité de la pointe est de quelques $\text{m}\Omega\text{.cm}$. Comme le montre l'image de microscopie électronique à balayage de la FIGURE 2-4, le revêtement est rugueux et l'apex comporte plusieurs grains de diamant. Le rayon de courbure de l'apex est compris entre 50 nm et 200 nm. La surface de contact avoisine 100 nm². La force d'appui réglée autour de quelques μN assure un bon contact électrique sans endommager la surface du matériau. Les mesures C-AFM et SSRM s'effectuent sous atmosphère sèche (N₂, humidité < 2%).

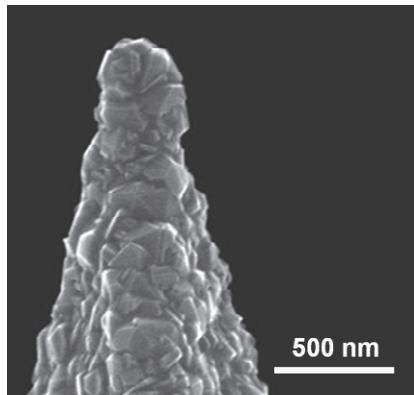


FIGURE 2-4 : Image SEM d'une pointe silicium recouverte d'un dépôt de diamant conducteur.

2.4 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (TEM pour Transmission Electron Microscopy) est une technique d'imagerie à sonde locale. L'échantillon est imaginé avec une résolution subnanométrique. De plus, le TEM a l'avantage de combiner l'imagerie et l'analyse chimique localisée. L'identification des éléments chimiques présents dans l'échantillon est possible grâce à l'analyse des interactions entre le faisceau électronique incident et l'échantillon.

Tout d'abord, nous donnons une brève description du principe de fonctionnement du TEM. Ensuite, nous expliquons le fonctionnement des différents modes d'imagerie utilisés dans cette thèse. Nous décrivons le principe des mesures chimiques de spectroscopie dispersive en énergie des photons X (EDX, pour Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) et de spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS, Electron Energy Loss Spectroscopy). La préparation d'échantillon joue un rôle important dans la qualité et l'interprétation des images et des analyses chimiques. Nous détaillerons ce point

dans la partie 2.5. Les informations contenues dans cette section sont tirées des références [63] et [64].

2.4.1 Principe

En microscopie électronique en transmission, un faisceau d'électrons de haute énergie traverse un échantillon très mince. Les électrons projetés sur un écran forment des images de résolution atomique. La FIGURE 2-5 présente le schéma d'un TEM vu en coupe. Le microscope électronique en transmission se compose d'une colonne sous ultra vide, d'une source d'électrons, de diaphragmes, de lentilles électromagnétiques, et de systèmes d'acquisition des signaux variés. Les images sont acquises avec une caméra CCD. Les analyses chimiques EDX nécessitent l'ajout d'un détecteur de rayons X à proximité de l'échantillon. Pour les mesures chimiques EELS, un ensemble de prismes magnétiques disperse les électrons en fonction de leur énergie cinétique.

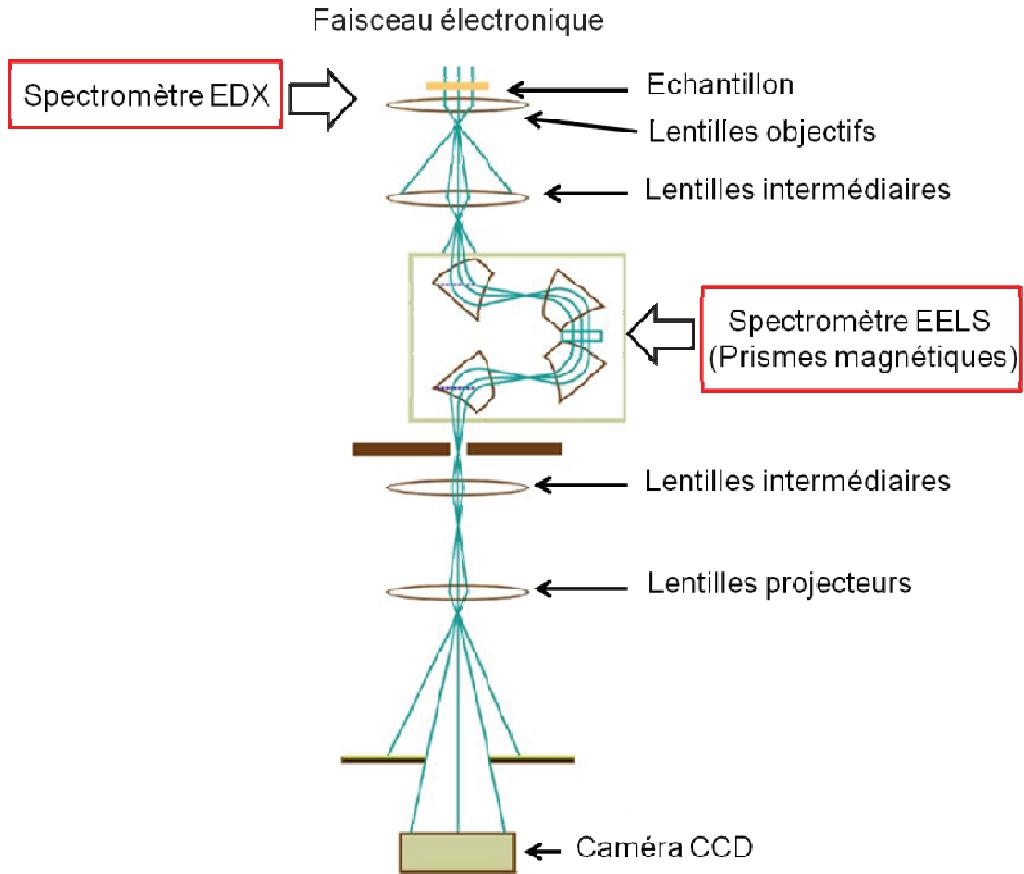


FIGURE 2-5 : Schéma d'une colonne TEM avec les différents détecteurs utilisés pour les analyses chimiques EDX et EELS. Figure adaptée de la référence [63].

2.4.2 Résolution spatiale

La résolution spatiale d'un microscope est limitée par la longueur d'onde du rayonnement utilisé. La longueur d'onde non-relativiste λ (en nm) des électrons du faisceau d'analyse du TEM est calculée par l'équation de Louis de Broglie :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eV}} \quad (2-7)$$

où h est la constante de Planck (6.626×10^{-34} N.m.s), m_0 la masse de l'électron au repos (9.109×10^{-31} kg), e la charge de l'électron (en valeur absolue, 1.602×10^{-19} C) et V la tension d'accélération (en V).

Dans cette étude, nous avons utilisé une tension d'accélération des électrons de 200 kV. La longueur d'onde non-relativiste λ des électrons utilisés est donc 0,00274 nm. En pratique, la résolution picométrique n'est pas atteinte, du fait des aberrations des lentilles magnétiques. Cependant, la résolution spatiale limitée au subnanomètre est suffisante pour enregistrer des clichés haute résolution des arrangements atomiques. Récemment, la mise au point de correcteurs d'aberrations augmente la résolution au sub-Angström. C'est notamment le cas du Titan Ultimate (FEI) utilisé dans cette thèse.

2.4.3 Modes d'imagerie TEM

Les modes d'imagerie TEM impactent le contraste des images et permettent de remonter à différentes propriétés de l'échantillon.

Le contraste des images provient de la diffusion des électrons incidents par l'échantillon. La modification de la phase de l'onde électronique incidente par l'échantillon est sensible à la périodicité du réseau atomique. La modification de l'amplitude de l'onde électronique dépend de l'épaisseur de l'échantillon, de l'orientation cristalline et du numéro atomique Z des éléments contenus dans l'échantillon. Dans le mode TEM, une région de l'échantillon est éclairée par un faisceau électronique quasi-parallèle et statique. Les contrastes d'amplitude et de phase coexistent. Les électrons diffusés (élastiques et inélastiques)^v et transmis^{vi} par l'échantillon forment les images haute résolution (HR-TEM, pour High Resolution TEM). Les arrangements atomiques sont visibles dans les régions où le contraste de phase prédomine. Dans le mode STEM, le faisceau électronique focalisé (< 1 nm) balaye l'échantillon. Le contraste d'amplitude relatif au numéro atomique prédomine. Seuls les électrons diffusés élastiquement sont collectés. Or, l'angle de diffusion des électrons élastiques augmente avec le nombre de protons Z d'un élément. Le contraste des images varie donc avec la direction de collection des électrons. Les électrons diffusés élastiquement dans l'axe du faisceau incident sont collectés par un détecteur champ clair (BF, pour Bright-Field). Les électrons diffusés élastiquement, dans une direction formant un angle élevé par rapport au faisceau incident sont collectés avec un détecteur annulaire à grand angle de champ sombre (HAADF, pour High-Angle Annular Dark-Field). En TEM comme en STEM, l'interprétation des images est souvent délicate car les variations d'épaisseur ou d'orientation cristalline de l'échantillon peuvent affecter le contraste.

^v La diffusion des électrons est élastique s'il n'y a pas de pertes d'énergie cinétique. Dans le cas contraire, la diffusion est inélastique.

^{vi} L'électron est transmis s'il a traversé l'échantillon sans interactions avec celui-ci.

Ainsi, les modes d'imagerie sont choisis en fonction de l'information recherchée : structure cristalline, variation de composition chimique ... Pour identifier les éléments chimiques, des détecteurs EDX et EELS sont utilisés. Dans les paragraphes suivants, nous décrirons le principe des spectroscopies de photons X et de pertes d'énergie des électrons.

2.4.4 Spectroscopie de photons X

La spectroscopie de photons X est l'analyse de l'énergie des rayons X émis par les atomes de l'échantillon lorsqu'ils sont ionisés par le faisceau électronique incident.

La FIGURE 2-6 présente le principe physique d'émission des rayons X. Les électrons incidents transfèrent une énergie supérieure à l'énergie de liaison des électrons de cœur. L'électron de cœur est éjecté au-delà du niveau de vide en laissant un trou. L'atome excité retrouve son état énergétique fondamental par plusieurs processus de désexcitations. Le trou est compensé par un électron en provenance des niveaux d'énergie supérieurs. La transition électronique génère un rayonnement X ou l'éjection d'un électron Auger. L'énergie du rayonnement X émis est caractéristique d'un élément chimique donné. Le spectre EDX se compose des raies caractéristiques des transitions électroniques des atomes de l'échantillon. Les énergies de ces transitions électroniques sont indexées dans des tables [65]. La première lettre correspond (K, L, M ...) au niveau électronique qui reçoit l'électron lors du processus de désexcitation. La lettre en index indique le niveau électronique de provenance de l'électron (α = niveau d'énergie le plus proche parmi les couches L, M, N ... ; β = deuxième niveau d'énergie le plus proche ...). Ce niveau contient généralement des sous-couches (notées 1, 2 ...). Le bruit de fond correspond au bremsstrahlung. Ces rayons X sont émis par les électrons du faisceau incident lorsqu'ils sont ralentis par les interactions coulombiennes au voisinage du noyau des atomes de l'échantillon.

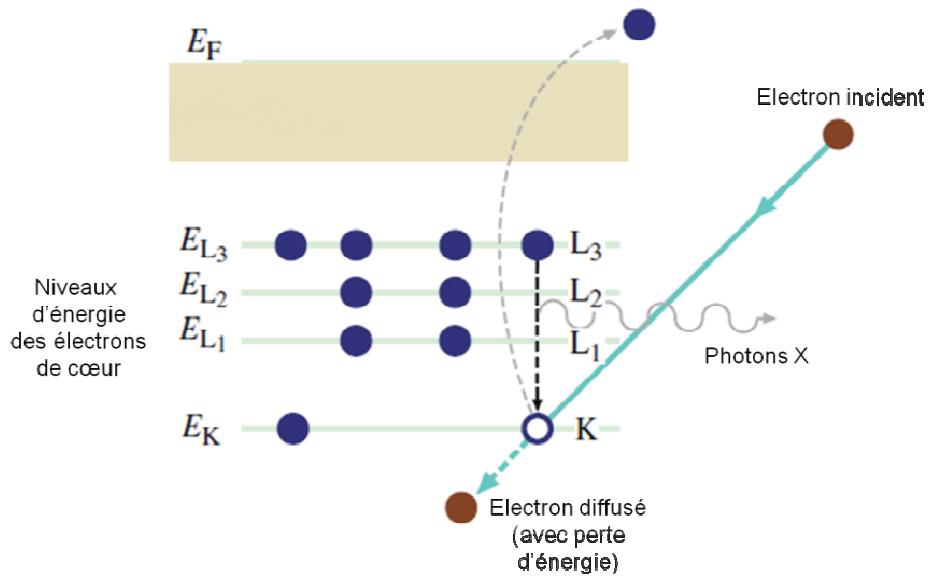


FIGURE 2-6 : Principe physique de l'émission de rayons X par désexcitation d'un atome ionisé. Figure adaptée de la référence [65].

La large gamme de détection d'énergie des rayons X permet d'analyser quasiment tous les atomes du tableau de Mendeleïev. La sensibilité chimique (0,1-1% at. de la matrice) est élevée et la taille de sonde sub-nanométrique. Cependant, la résolution spatiale est limitée par la poire d'interaction des électrons incidents dont la taille varie dans une gamme allant de 100 nm à 1 μ m. Une analyse effectuée sur une lame TEM permet de s'affranchir de cette limitation grâce à la faible épaisseur de la lame (< 100 nm). Dans ce cas, la résolution latérale est limitée par la taille de sonde. Notons que l'EDX est plus adaptée à la détection des éléments lourds. Les processus de désexcitation par émission de photons X et par émission d'électrons Auger sont en compétition. Or, la probabilité de ces deux processus de désexcitation dépend du numéro atomique de l'atome excité. Pour les éléments de numéro atomique faible, la désexcitation par processus Auger est plus probable et la situation est inversée pour les éléments lourds. Par ailleurs, l'EDX ne donne pas d'information sur l'environnement chimique des atomes. En raison de la faible résolution énergétique (> 100 eV), l'analyse de la structure fine des pics n'est pas possible.

Nous avons décrit le principe, l'intérêt et les limitations des analyses EDX pour déterminer la composition chimique. Dans le paragraphe suivant, nous exposons le principe des analyses par EELS, complémentaires des analyses EDX. Celles-ci sont plus adaptées à la détection d'éléments légers. De plus,

l'environnement chimique peut être analysé via la structure fine des pics (résolution en énergie $< 1 \text{ eV}$).

2.4.5 Spectroscopie de pertes d'énergie des électrons

La spectroscopie de pertes d'énergie des électrons est l'analyse de l'énergie cinétique des électrons du faisceau incident diffusés par l'échantillon. Après avoir traversé l'échantillon, les électrons sont séparés en énergie par un prisme magnétique pour former un spectre de pertes d'énergie. Le spectre est composé de deux régions (voir FIGURE 2-7).

La région des pertes d'énergie proches comprend les électrons diffusés élastiquement et ceux qui ont été diffusés inélastiquement avec une perte d'énergie allant jusqu'à 50 eV. Le pic intense à 0 eV, noté zéro-loss, correspond aux électrons diffusés élastiquement. Le pic large à proximité du zéro-loss, noté plasmon, correspond à l'excitation collective des électrons externes (électrons de conduction pour les métaux et les électrons de la bande de valence pour les semi-conducteurs ou les isolants). La région des pertes d'énergie lointaines (core-loss) comprend les électrons diffusés inélastiquement avec une perte d'énergie supérieure à 50 eV. Ils forment les seuils d'ionisation caractéristiques des atomes de l'échantillon. Le phénomène d'ionisation est décrit dans la FIGURE 2-6. Une partie des électrons du faisceau incident excite les électrons de cœur des atomes pour les éjecter vers le niveau de vide. L'énergie perdue par l'électron incident correspond à l'énergie de liaison du niveau électronique de cœur, spécifique d'un élément donné. Les seuils permettent donc d'identifier les éléments. De plus, l'analyse de la structure fine des spectres EELS donne des informations sur l'environnement chimique et la structure électronique des atomes. La structure fine des raies est accessible car la résolution énergétique est élevée ($< 1 \text{ eV}$). Un changement de coordination, de type de liaison, de phase cristalline ou encore de dopage (pour les isolants et les semi-conducteurs) modifie la structure fine des spectres. La comparaison de spectres EELS expérimentaux et simulés (*ab initio*) est généralement nécessaire pour confirmer la cause du changement de forme de la raie d'ionisation.

Pour localiser les éléments chimiques présents dans l'échantillon, des cartographies sont réalisées en sélectionnant un seuil de pertes d'énergie caractéristique de l'élément. En cartographiant la structure fine, les variations d'environnement chimique et de structure électronique sont localisées. Nous utilisons les modes d'éclairage TEM et STEM. Dans le cas des mesures STEM-EELS, le faisceau focalisé balaye l'échantillon et un spectre de pertes d'énergie est mesuré en chaque point de l'échantillon. Dans le cas des mesures TEM-EELS, les électrons sont collectés simultanément en tout point de

l'échantillon. Une fente est utilisée pour sélectionner les électrons dont la perte d'énergie est caractéristique de l'élément à cartographier. Ce mode sera noté EF-TEM (Energy-Filtered TEM). Afin de s'affranchir des variations de concentration dues à la préparation d'échantillon, une épaisseur de lame homogène est préférable.

Les raies caractéristiques des pertes d'énergie sont indexées par rapport au niveau électronique ionisé (K, L, M ...) [66]. Les raies K sont simples. Les raies L et M sont séparées en plusieurs composantes de différentes énergies du fait de la dégénérescence des niveaux de cœur associés. Une raie L a trois composantes : L₁ (excitation des électrons 2s) L₂ et L₃ (excitation des électrons 2p_{1/2} et 2p_{3/2} respectivement).

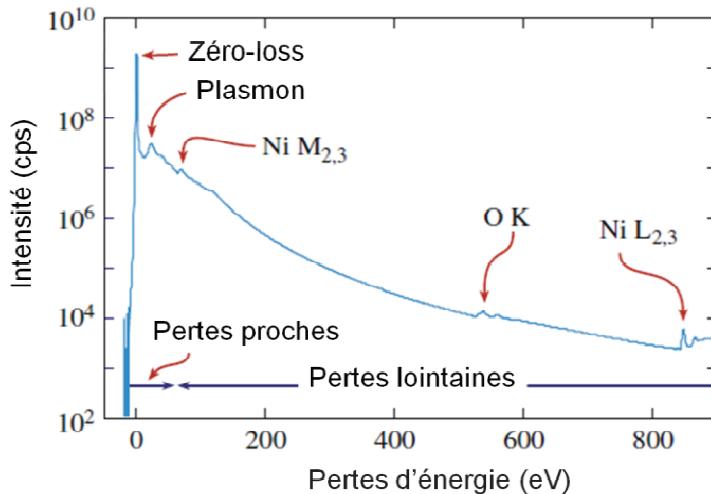


FIGURE 2-7: Spectre EELS de l'oxyde de nickel. Cette figure est adaptée de [63].

Les mesures EELS sont efficaces pour analyser les éléments légers. En effet, la perte d'énergie des électrons est indépendante du processus de désexcitation de l'atome et donc de la probabilité d'émission des rayons X et des électrons Auger. Par contre la détection des éléments lourds est difficile, car l'intensité des raies caractéristiques des pertes d'énergie est très faible. La sensibilité chimique est approximativement la même en EELS qu'en EDX (0.1-1 % at. de la matrice). La résolution spatiale associée à l'analyse chimique est élevée (< 1 nm). Dans cette thèse, les analyses EELS sont plus largement utilisées que les analyses EDX. La principale raison est la faible épaisseur des couches, la taille des régions à analyser, et la détection d'éléments légers tels que l'oxygène. Les analyses EDX sont utilisées ponctuellement en complément,

notamment pour détecter la présence d'éléments lourds. Les mesures EDX ont été réalisées dans le mode d'éclairement STEM dans des régions localisées.

2.4.6 Traitement des données

Les données EELS de cette thèse sont traitées avec le logiciel Digital Micrograph de Gatan. Les routines sont décrites sur le site internet du fabricant^{vii}. Les publications de Egerton [64] font également référence dans ce domaine. Ici, nous présentons les procédures utilisées pour calculer les concentrations atomiques dans les cartographies d'oxygène, d'azote et de titane (chapitres 4 et 5) et l'épaisseur relative de la lame (chapitre 5).

Cartographies élémentaires

Deux modes d'acquisition des pertes d'énergie sont utilisés dans la thèse pour cartographier les concentrations élémentaires : le mode EF-TEM et le mode STEM-EELS. Les procédures associées aux deux modes d'acquisition sont décrites ci-dessous.

STEM-EELS - La première étape est le retrait du bruit de fond qui provient principalement des queues de pertes d'énergie des seuils d'ionisation et du pic de plasmon. Il est modélisé avec une loi de puissance de la forme AE^r sous le seuil de pertes d'énergie d'intérêt. La FIGURE 2-8 résume la méthode employée. Le bruit de fond extrapolé sous le seuil de pertes d'énergie brut est soustrait. Le seuil de pertes d'énergie après retrait du bruit de fond est traité, afin de calculer la composition de l'échantillon.

^{vii} <http://dmseg5.case.edu/Groups/tug/documents/eels1.pdf>

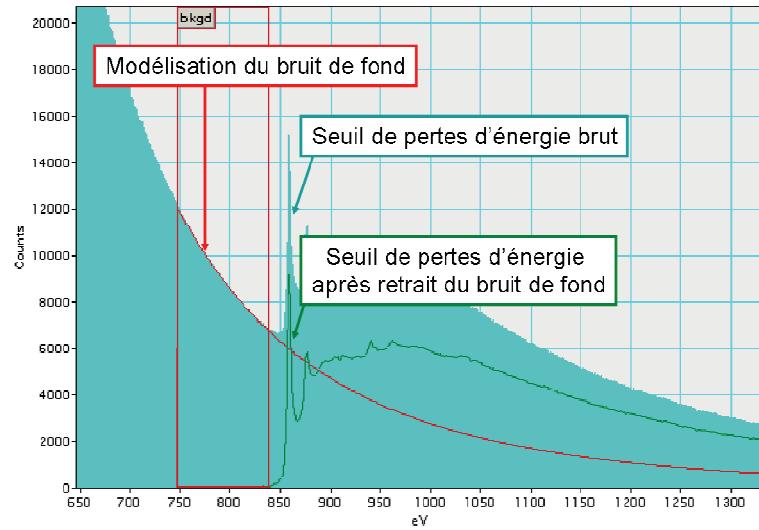


FIGURE 2-8 : Procédure de retrait du bruit de fond au niveau d'un seuil de pertes d'énergie utilisé dans le mode d'acquisition STEM-EELS.

Les concentrations atomiques relatives projetées (cps.at.nm^{-2}) sont calculées avec le module « *quantification* ». Elles reflètent la concentration moyenne dans le volume de l'échantillon sondé par le faisceau électronique. La concentration atomique relative projetée N d'un élément est calculée par la relation :

$$NI_{\text{Total}_k} = \frac{I_k}{\sigma_k} \quad (2-8)$$

Avec I_k l'intensité du signal intégré sous le seuil k associé à l'élément après retrait du bruit de fond, σ_k la section efficace d'ionisation pour les électrons du niveau électronique associé au seuil k et I_{Total_k} l'intensité du spectre entier (pic de « zéro loss » inclus).

EF-TEM - Dans le mode d'acquisition EF-TEM, les concentrations atomiques sont déterminées de manière qualitative par la méthode des trois fenêtres (voir FIGURE 2-9). Trois images filtrées en énergie sont acquises. Les deux premières (notées Δ_1 et Δ_2) sont acquises pour des pertes d'énergie inférieures à celles du seuil d'intérêt, pour une gamme d'énergie de 10 eV-20 eV. Le bruit de fond mesuré au niveau de ces deux fenêtres en énergie est extrapolé au niveau du seuil. La troisième image filtrée en énergie est acquise dans la fenêtre de pertes d'énergie du seuil d'intérêt Δ , et le bruit de fond extrapolé est soustrait. L'aire sous le seuil est proportionnelle à la concentration atomique de l'élément. Les

facteurs n'étant pas connus pour les matériaux étudiés dans cette thèse, les informations obtenues restent qualitatives.

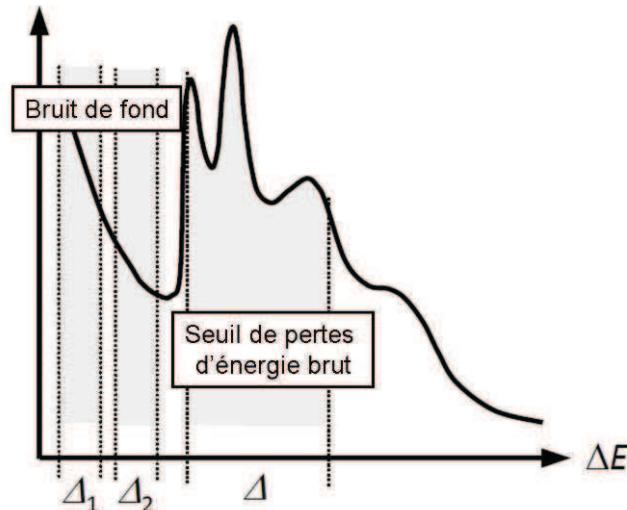


FIGURE 2-9 : Méthode des trois fenêtres utilisée pour mesurer la concentration atomique dans le mode EF-TEM.

Mesure d'épaisseur de lame TEM

Dans le chapitre 5, nous comparons les concentrations atomiques d'oxygène de régions riches (HfO_2) et déficitaires (HfO_{2-x}) en oxygène. Afin de valider la mesure, il est nécessaire de l'effectuer sur une épaisseur de lame homogène.

Le seuil de pertes d'énergie de l'élément et l'épaisseur de la lame doivent être mesurés aux mêmes positions. C'est pourquoi nous utilisons le mode DualEELS du microscope Titan Ultimate (FEI). Il nous permet d'acquérir simultanément les pertes d'énergie lointaines (seuils O-K) et les pertes d'énergie proches (pic de zéro-loss). L'épaisseur de l'échantillon se calcule à partir du seuil d'intérêt et du pic de zéro-loss avec le module « *compute thickness* » qui utilise l'expression :

$$\frac{t}{\lambda} = \ln \frac{I_{\text{Totale}}}{I_{\text{Elastique}}} \quad (2-9)$$

avec t l'épaisseur de l'échantillon, I_{Totale} et $I_{Elastique}$ les intégrales du spectre entier et du pic de zéro-loss respectivement, λ le libre parcours moyen des électrons diffusés inélastiquement par l'échantillon.

2.4.7 Instrumentation

Nous utilisons deux types de microscopes électroniques en transmission : le JEM 2010-FEF (JEOL) et le Titan Ultimate (FEI). Tout deux sont équipés d'une source électronique à effet de champ (FEG, pour Field Emission Gun). Les analyses EDX sont effectuées avec un détecteur de chez Oxford Instruments et les données ont été analysées avec le logiciel INCA. Les analyses EELS sont effectuées avec un filtre en énergie (Gatan) de type Omega-Filter pour le microscope JEOL et de type Quantum pour le microscope Titan Ultimate. Les données ont été analysées avec le logiciel Digital Micrograph (Gatan). Dans le Titan Ultimate, les correcteurs d'aberration sphérique des lentilles permettent d'imager les structures atomiques avec une résolution de quelques Angström.

2.5 Préparation d'échantillons TEM

Pour les analyses TEM, il faut éviter l'absorption des électrons par l'échantillon suite aux collisions inélastiques avec les atomes. Une haute tension d'accélération des électrons est utilisée (100 keV - 300 keV) et l'échantillon doit être aminci. Pour un motif nanométrique, le prélèvement et l'aminçissement de la zone d'intérêt est réalisé avec un faisceau d'ions focalisé (FIB, pour Focused Ion Beam). Généralement il d'agit d'un faisceau d'ions gallium (Ga^+). Les informations tirées de cette section proviennent de la référence [67].

0 - Protection : Dans un premier temps, des dépôts protecteurs sont synthétisés *in-situ* à la surface de l'échantillon. Ils protègent la région d'intérêt proche de la surface de l'échantillon du bombardement ionique. Il s'agit généralement de couches de SiOCH, de platine et de tungstène. Ils sont synthétisés par dissociation de gaz de précurseurs organiques ($\text{H}_2\text{O} + \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$; $(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Pt}$; $\text{W}(\text{CO})_6$) sous faisceau électronique ou ionique.

La FIGURE 2-10 présente les étapes 1 à 5 nécessaires à la préparation d'un échantillon transparent aux électrons, observable en TEM :

1 - Extraction : Des zones sont gravées par abrasion ionique de part et d'autre de la région d'intérêt afin de définir un prisme central contenant cette

région d'intérêt. La phase de récupération de ce prisme s'effectue avec un micromanipulateur. Il s'agit d'une pointe métallique effilée manipulée par un système automatisé. Le prisme et l'extrémité du micromanipulateur sont mis en contact puis collés grâce à un dépôt métallique (Pt ou W) déposé localement à l'interface prisme/pointe.

2 - Transfert et collage : Le prisme est approché du support, par exemple une grille de cuivre, puis collé par un dépôt métallique (Pt ou W) localisé sur la zone de contact prisme/support

3 - Rotation : L'échantillon est positionné pour l'amincissement. Cette étape peut être supprimée en transférant et en collant l'échantillon sur la grille de cuivre directement dans l'orientation utilisée pour l'amincissement.

4 - Amincissement : L'échantillon est aminci au niveau de la région d'intérêt par abrasion ionique avec le faisceau d'ions gallium focalisé. L'épaisseur de la région d'intérêt doit être amincie autour de 100 nm pour permettre la transmission des électrons dans le TEM. Deux étapes sont généralement nécessaires. Dans un premier temps, l'amincissement rapide est réalisé avec des ions de haute énergie (30 à 8 keV) jusqu'à l'obtention d'une lame d'environ 100 nm d'épaisseur. Dans un deuxième temps, l'amincissement est affiné (« cleaning ») avec des ions de basse énergie (5 à 1 keV) afin de réduire la zone endommagée par les ions de plus haute énergie. Par ailleurs, l'orientation utilisée pour cet amincissement, effectué sous incidence rasante, permet de minimiser les dégâts potentiellement créés par l'abrasion ionique.

5 - Observation TEM

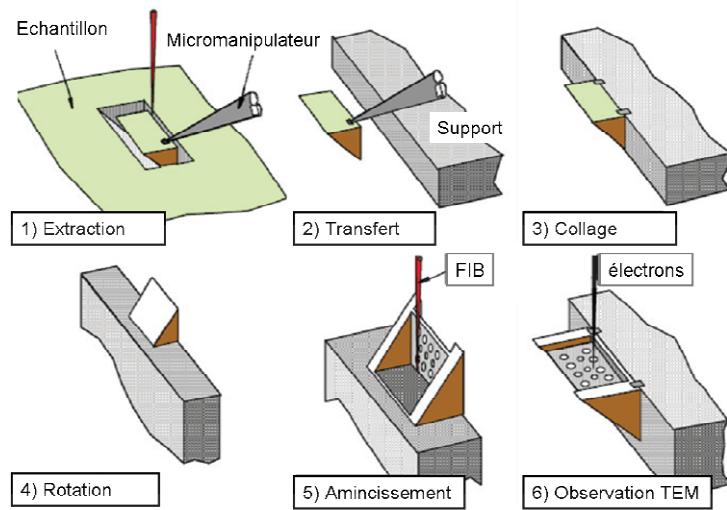


FIGURE 2-10 : Procédure de préparation d'échantillon TEM par FIB. Schéma adapté de la référence [67].

La préparation d'échantillons est suivie par microscopie électronique à balayage (SEM pour Scanning Electron Microscope). La surface de l'échantillon est balayée par un faisceau d'électrons incidents. Les électrons secondaires, en provenance des atomes ionisés de l'échantillon, forment les images. Le contraste des images obtenues varie avec l'état de charge et la topographie de la surface. La résolution spatiale élevée ($< 5 \text{ nm}$) est le principal critère de choix de la préparation de lame TEM par FIB double faisceau (ions Ga^+ en mode FIB et électrons en mode SEM). Les inconvénients associés à la technique sont les dommages et la contamination générés par les ions gallium. Par exemple, 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 (1 nm par kV). 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 (\sim quelques kV) sur les instruments récents permet de minimiser l'impact de la préparation d'échantillon sur les mesures effectuées. En conséquence, la maîtrise des paramètres du FIB est importante pour obtenir des images TEM et des analyses chimiques de qualité.

2.6 Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford

La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS pour Rutherford Backscattering Spectrometry) permet l'identification et le dosage des éléments chimiques présents dans un échantillon, ainsi que leur distribution en profondeur.

Un faisceau de particules légères chargées (généralement He^+) de haute énergie ($E_0 \sim \text{MeV}$) irradie l'échantillon. Lors de la diffusion coulombienne élastique sur un noyau cible, la particule incidente transfère à celui-ci une partie de son énergie cinétique. La perte d'énergie associée dépend de la masse de l'élément impacté. Après collision avec les atomes de la surface, les ions rétrodiffusés dans une direction θ sont collectés et analysés, et leur énergie (E) est donnée par la relation :

$$E = K^2 E_0 \quad (2-1)$$

Où K est le facteur cinématique :

$$K = \frac{M_1 \cos \theta + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}}}{M_1 + M_2} \quad (2-2)$$

M_1 et M_2 sont les masses atomiques des atomes incidents et cibles respectivement, θ est l'angle de collection.

Ainsi, pour un angle de collection donné, l'énergie mesurée E permet l'identification de l'atome cible via la détermination de sa masse atomique. De plus, il existe une relation de proportionnalité entre la quantité d'ions hélium collectés dans une direction donnée et le nombre de noyaux diffuseurs. La quantification est ainsi possible, moyennant le calcul de la probabilité ou section efficace de rétrodiffusion, quantité qui dépend de l'énergie incidente, des numéros atomiques des particules incidentes et cibles, ainsi que de l'angle de diffusion.

Lors de son parcours dans le matériau, et dans la gamme d'énergie caractéristique de la technique, l'ion incident va subir un ralentissement dû à des processus inélastiques lors d'interactions avec les électrons du milieu. Si à

une profondeur donnée, se produit un choc (élastique) avec un noyau, l'ion incident sera de nouveau ralenti suivant les mêmes processus inélastiques, lors de son trajet retour dans la direction du système de détection. Pour un élément donné, l'énergie mesurée est d'autant plus faible que la diffusion a lieu à plus grande profondeur ; c'est sur ce principe que repose la profilométrie.

2.7 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (XRD pour X-Ray Diffraction) permet notamment d'identifier les phases cristallines, d'obtenir des mesures quantitatives des champs de contrainte ou de déterminer l'orientation cristalline (texture). En fonction de la taille de la sonde, on peut accéder à ces informations au niveau du grain jusqu'à des analyses « pleine-plaque » globales [68].

La FIGURE 2-11 présente le dispositif expérimental des mesures XRD. Les rayons X peuvent être générés par des tubes à rayons X conventionnels ou par rayonnement synchrotron. Dans les deux cas, le faisceau vient illuminer un échantillon cristallin en position de diffraction et le faisceau diffracté est collecté par un détecteur spécifique. Pour une énergie donnée, l'angle de diffraction mesuré dépend notamment du paramètre de maille de la phase cristalline. La relation de Bragg définit les conditions de diffraction des rayons X :

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (2-10)$$

Avec d_{hkl} la distance inter réticulaire – ou paramètre de maille - entre les plans h , k et l ; θ_{hkl} le demi-angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté ; n l'ordre de la diffraction ; λ : longueur d'onde des rayons X incidents.

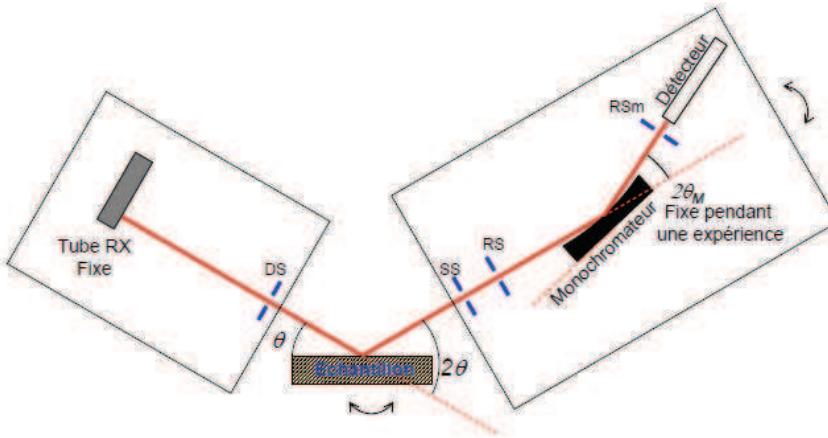


FIGURE 2-11 : Schéma du dispositif de mesures XRD.

La distribution des rayons X diffractés en fonction de $2\theta_{hkl}$ forme le diffractogramme. Les phases cristallines et les familles de plans cristallins hkl correspondants sont indexées à l'aide d'une base de données, par exemple l'ICCD (International Center for Diffraction Data) [69]. Pour les couches minces, l'analyse XRD à incidence rasante (GIXRD, pour Grazing Incidence XRD) est préférée. Le principe de cette mesure est identique à la XRD classique, mais avec un angle d'incidence faible (quelques degrés en général). Cette configuration particulière permet de limiter la diffraction de volume et d'être sensible à la surface. En effet, en dessous d'un angle d'incidence critique, la grande majorité des rayons sont réfléchis. L'autre partie est diffractée parallèlement à la couche. Ainsi, pour une couche mince, les signaux mesurés sont plus intenses qu'en XRD classique. Par ailleurs, il n'y a pas de recouvrement des signaux en provenance de la couche mince et du substrat.

Les diffractogrammes des empilements métal/oxyde présentés dans la thèse sont obtenus avec une source de rayons X sous vide munie d'un monochromateur et d'une anode en cuivre. Le rayonnement utilisé correspond à la raie Cu-K α_1 ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

2.8 Tableau récapitulatif des mesures effectuées

Technique	Mesures expérimentales	Traitement des données	Analyse des résultats	Discussion : mise en place des mesures	Discussion : analyse des résultats
Tests électriques	P. Calka	P. Calka	P. Calka	P. Calka J. Cluzel P. Grosgeorges C. Guedj	P. Calka Eddy Tirano
XPS	Source X	P. Calka E. Martinez	P. Calka	P. Calka	P. Calka E. Martinez
	Synchrotron	P. Calka E. Martinez O. Renault P. Torelli (id16) B. Detlefs (id32)	P. Calka	P. Calka	P. Calka E. Martinez P. Torelli B. Detlefs
AFM	Topographie	D. Mariolle	D. Mariolle	D. Mariolle	P. Calka D. Mariolle
	SSRM	P. Calka D. Mariolle N. Chevalier	D. Mariolle N. Chevalier	P. Calka	P. Calka D. Mariolle N. Chevalier
	C-AFM	P. Calka D. Mariolle N. Chevalier	P. Calka	P. Calka	P. Calka D. Mariolle N. Chevalier C. Cagli J. Buckley
TEM	Imagerie	P. Calka (JEOL) V. Delaye (Titan)	P. Calka (JEOL) V. Delaye (Titan)	P. Calka	P. Calka D. Lafond V. Delaye
	Analyse chimique EDX	P. Calka (JEOL)	P. Calka	P. Calka	P. Calka D. Lafond V. Delaye
	Analyse chimique EELS	P. Calka (JEOL) V. Delaye (Titan)	P. Calka (JEOL) V. Delaye (Titan)	P. Calka	P. Calka D. Lafond V. Delaye
FIB	H. Dansas (Strata) G. Audit (Helios et Strata)	G. Audit	/	P. Calka H. Dansas G. Audit	P. Calka H. Dansas G. Audit
RBS	ARCANE	ARCANE	ARCANE F. Pierre	V. Jousseaurme	P. Calka F. Pierre
GIXRD	F. Fillot S. Favier	F. Fillot S. Favier	F. Fillot S. Favier	P. Calka F. Fillot S. Favier V. Jousseaurme	P. Calka F. Fillot P. Bleuet

TABLEAU 2-2 : Déroulement du travail de thèse vis à vis des différentes techniques de caractérisation utilisées.

Tableau récapitulatif des mesures effectuées

Chapitre 3

Claquage diélectrique irréversible de l'oxyde de nickel

L'oxyde de nickel est le premier oxyde binaire à changement de résistance étudié au CEA-Leti. Au début du projet (2008), les dispositifs à base de NiO sont intensivement étudiés par des groupes industriels pionniers tels que Samsung et Fujitsu. Le platine est utilisé comme électrode. Ainsi, dans un premier temps, les dispositifs Pt/NiO/Pt servent de modèle pour la mise en place et le développement de la technologie OxRRAM. Dans ce chapitre, nous étudions l'empilement Pt/NiO. Des couches de titane nitruré (couche d'accroche), de platine et de nickel sont déposées par pulvérisation cathodique sur un wafer de silicium (200 mm, orientation (100)) recouvert d'un oxyde natif de 1 nm. La couche de nickel est oxydée thermiquement pendant 450 s à 400 °C sous flux d'oxygène. Les épaisseurs des couches déposées sont : TiN(10 nm)/Pt(100 nm)/NiO(20 nm).

Les caractérisations physico-chimiques sont réalisées sur des empilements métal/oxyde sans électrode supérieure permanente. En effet, dans le cas d'une structure M-O-M (Métal-Oxyde-Métal) complète, la localisation de la région active est extrêmement difficile. De faible dimension (10 à 20 nm), elle est générée aléatoirement entre les deux électrodes, ce qui rend sa caractérisation très difficile. Nous avons donc opté pour l'utilisation de pointes conductrices en remplacement de l'électrode supérieure afin de faciliter la localisation et la multiplication des régions conductrices.

Dans une première approche, nous étudions le claquage diélectrique irréversible de l'oxyde de nickel. L'état conducteur est donc stable, ce qui facilite la réalisation d'analyses physico-chimiques. Par ailleurs, nous supposons que les changements physico-chimiques sont amplifiés et donc plus facilement

détectables comparés à un processus partiellement réversible. La polarisation de l'échantillon s'effectue avec une carte à pointes en alliage cuivre-béryllium (CuBe). Nous considérons donc l'empilement Pt/NiO/CuBe. La surface de contact NiO/pointe approche $1000 \mu\text{m}^2$ et délimite la région polarisée.

Dans la première partie, nous déterminons les propriétés physico-chimiques de l'empilement NiO/Pt après dépôt. Dans la seconde partie, nous déterminons les propriétés électriques de l'oxyde de nickel. Nous mettons en place des mesures électriques spécifiques permettant de générer des régions conductrices permanentes. Nous mesurons leurs caractéristiques électriques. Dans la troisième partie, nous étudions la composition chimique et la structure électronique de l'oxyde après polarisation. Une étude de spectroscopie de photoélectrons est menée.

3.1 Propriétés initiales de l'empilement

Les propriétés physico-chimiques de l'empilement Pt/NiO après dépôt (état PRS) sont décrites dans cette section. La structure cristalline et la composition chimique des couches sont mesurées afin de caractériser cet état de référence.

3.1.1 Structure cristalline

La structure cristalline des couches d'oxyde de nickel et de platine sont étudiées par diffraction des rayons X à incidence rasante (GIXRD) et par microscopie électronique en transmission haute résolution (HR-TEM).

La FIGURE 3-1a) présente une image HR-TEM de l'empilement Pt/NiO. La lame mince est préparée au FIB (voir chapitre 2, paragraphe 2.5). Nous utilisons le microscope JEM 2010-FEF de JEOL opéré à 200 kV. Les plans cristallins indiquent que les couches d'oxyde de nickel et de platine sont cristallisées. Les différentes orientations de ces plans visibles dans l'oxyde de nickel suggèrent que le dépôt est polycristallin. A partir d'une série d'images de la couche de NiO, nous mesurons une taille de grain d'une quinzaine de nanomètres en moyenne (dans le sens de la couche). Les phases et les orientations cristallines des couches de platine et d'oxyde de nickel sont identifiées par GIXRD. La FIGURE 3-1b) présente le diffractogramme de rayons X mesuré avec la raie $\text{K}\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ nm}$). Les pics positionnés à $2\theta = 37,2^\circ$; $43,3^\circ$ et $62,9^\circ$ sont représentatifs des familles de plans cristallins (111), (200) et (220) de la phase cubique [70] ou rhomboédrique [71] de NiO. La différentiation des deux phases est délicate car les plans cristallins

des deux phases cristallines diffractent aux mêmes angles (au centième de degré près). Les autres composés stables du nickel oxydé tels que Ni_2O_3 ou NiO_2 ne sont pas détectés. Le pic positionné à $2\theta = 40,8^\circ$ ne correspond pas à du platine pur (phase cubique, plan (111), $2\theta = 39,7634^\circ$ [72]). En nous appuyant sur des analyses SIMS (référence [22]) et STEM-EDX (paragraphe 3.1.2), nous l'attribuons à l'alliage NiPt. La formation de cet alliage est également reportée dans la référence [73] pour des procédés de dépôts similaires des couches d'oxyde de nickel et de platine. Il y a donc une inter-diffusion des couches métalliques (Ni, Pt) lors de l'oxydation thermique du nickel déposé sur le platine. Dans la référence [23], les auteurs constatent que la présence du composé NiPt diminue la dispersion des paramètres de changement de résistance (V_{SET} , V_{RESET}). Cette couche d'interface à donc un intérêt technologique important.

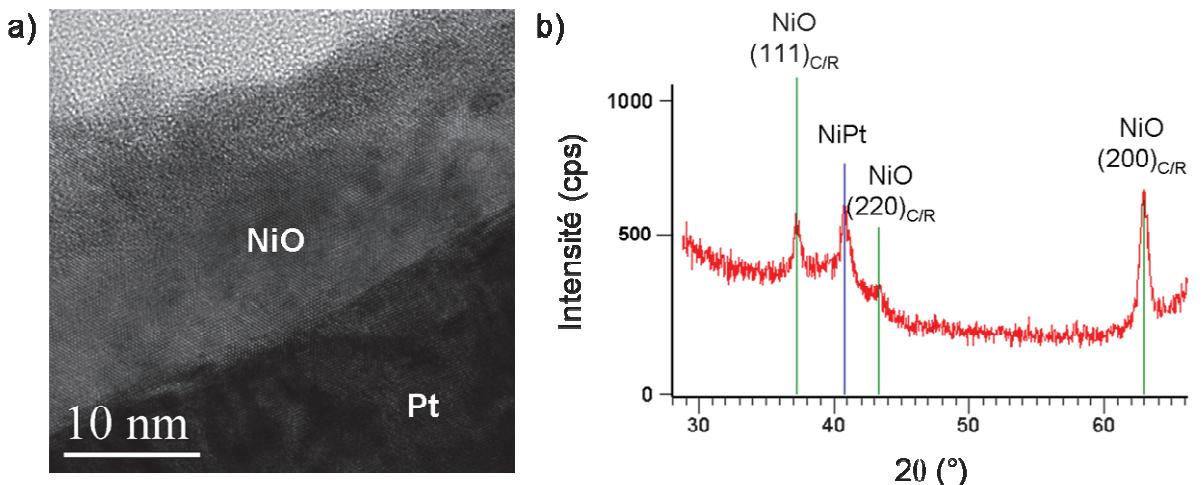


FIGURE 3-1 : Mesures de la structure cristalline de l'empilement Pt/NiO. a) Image HR-TEM ; b) Mesure GIXRD.

3.1.2 Composition chimique

La composition chimique de l'oxyde de nickel et de l'interface Pt/NiO est déterminée par XPS et par EDX.

Les mesures XPS sont effectuées avec une source de laboratoire (Al-K_α ; $h\nu = 1486,6$ eV). L'angle de collection des photoélectrons est fixé à 90° par rapport à la surface pour maximiser le signal en provenance du cœur de la couche d'oxyde. Dans ces conditions, le libre parcours moyen des photoélectrons $\text{Ni } 2p$ dans NiO est estimé à 1,3 nm avec l'équation de Tanuma [74]. La profondeur analysée correspondante est 4 nm. Le spot de rayons X mesure 1 mm^2 . L'utilisation de facteurs de sensibilité tabulés permettent une

quantification chimique élémentaire relative à +/- 20%. Le TABLEAU 3-1 présente les résultats de l'analyse chimique. L'oxyde de nickel est sur-stoechiométrique en oxygène. Les défauts d'ions métalliques Ni^{2+} sont une propriété intrinsèque de l'oxyde de nickel. La création de trous (neutralité électrique) confère une conduction de type *p* [75].

Concentrations atomiques	
Ni (%)	O (%)
46 +/- 20	54 +/- 20

TABLEAU 3-1 : Composition chimique de NiO mesurée par XPS.

La composition chimique de l'interface Pt/NiO est déterminée par STEM-EDX (microscope JEM 2010-FEF de JEOL opéré à 200 kV). Plusieurs régions sont balayées par le faisceau électronique focalisé (taille de spot $\sim 0,6$ nm), déplacé dans la direction perpendiculaire aux couches par pas de 4,6 nm. Pour chaque mesure, le temps d'exposition au faisceau d'électrons est de 50 s. Les raies d'émission de rayons X O-K $\alpha_{1,2}$ (0,5249 keV), Ni-K α_1 (7,478 keV) et Pt-M α_1 (2,050 keV) indexées dans la référence [65] sont analysées. Le profil de concentration des atomes de nickel ne s'annule pas à l'interface Pt/Ni. Dans la couche de Pt, une concentration de nickel quasiment aussi importante que dans la couche NiO est détectée. L'épaisseur de la région NiPt approche la trentaine de nanomètres. L'interdiffusion des atomes de nickel et de platine à l'interface Pt/NiO est confirmée.

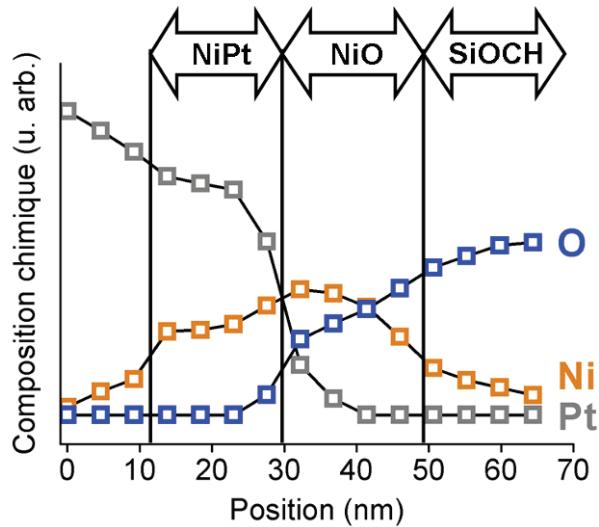


FIGURE 3-2 : Mesures STEM-EDX effectuées dans la direction perpendiculaire aux couches de l'empilement Pt/NiO.

La composition chimique et la structure cristalline de l'empilement Pt/NiO après dépôt ont été déterminées. L'oxyde de nickel est sur-stoechiométrique en oxygène (dopage de type *p*) et un composé NiPt se forme à l'interface Pt/NiO lors de la synthèse des couches. Nous avons expliqué l'intérêt de ce composé et étudié ses propriétés à l'état initial. Dans la suite, nous déterminons les paramètres électriques qui permettent de produire le claquage diélectrique irréversible. Ces paramètres sont utilisés pour préparer l'échantillon en vue de mesures physico-chimiques réalisées au niveau des régions conductrices.

3.2 Caractérisation électrique

Dans cette section, nous mesurons l'évolution des propriétés électriques de l'oxyde de nickel soumis aux stimulis électriques. Nous polarisons la couche d'oxyde et nous déterminons les paramètres électriques (limitation de l'intensité du courant, tension de claquage) nécessaires pour obtenir un claquage électrique irréversible. La tension de claquage irréversible est notée V_{HB} (HB pour Hard Breakdown). Une limitation en intensité de courant, notée I_{cc} (Intensity Current Compliance) est appliquée. Nous évitons ainsi un endommagement trop important de l'empilement Pt/NiO qui pourrait compromettre les analyses physico-chimiques.

D'abord, nous exposons le protocole de mesures électriques, puis la nature irréversible du claquage est vérifiée en mesurant les caractéristiques I - V qui ne présentent pas de processus de RESET (effacement). Autrement dit, il s'agit de confirmer l'absence de chute du courant qui traverse l'oxyde suite à la réparation partielle de la région conductrice. Finalement, nous adaptons le protocole de mesures électriques de manière à générer un nombre important de régions conductrices ($\sim 10^5$) dans NiO. Cette étape est nécessaire pour les analyses physico-chimiques par XPS (section 3.3), en raison de la faible résolution spatiale de la mesure comparée à la taille supposée nanométrique des régions conductrices.

3.2.1 Protocole de mesures

Le protocole de mesures électriques est le suivant. Une carte à micro-pointes conductrices est utilisée. Une fois les paramètres électriques mesurés, cette carte est réutilisée pour générer un grand nombre de régions conductrices permanentes (PLRS), analysables en XPS (paragraphe 3.2.3). Elle comporte 12 pointes conductrices en alliage cuivre-béryllium. Chaque pointe conductrice en contact avec la surface de NiO joue le rôle d'une électrode supérieure. Les caractéristiques électriques sont donc celles de l'empilement Pt/NiO/CuBe. La dimension latérale de la région de NiO polarisée est délimitée par la surface de contact NiO/micro-pointe ($\sim 1000 \mu\text{m}^2$). Une des pointes mise en contact avec la surface de NiO est polarisée avec une source de tension HP 4155A. L'électrode inférieure de TiN est connectée à la masse de la source de tension via le bâti de mesures électriques. Pour réaliser le contact surface/pointes, nous diminuons la distance séparant les pointes de l'échantillon en déplaçant le porte-échantillon dans la direction verticale, jusqu'au contact. La force d'appui n'est pas connue. Les mesures électriques sont effectuées à l'air ambiant.

Dans le paragraphe suivant, le protocole de mesures électriques est utilisé pour déterminer les paramètres électriques (I_{cc} , V_{HB}) qui provoquent un claquage diélectrique irréversible de l'oxyde de nickel.

3.2.2 Caractéristiques I - V

Dans cette partie, nous déterminons la tension de claquage diélectrique irréversible V_{HB} et l'amplitude de la limitation en courant I_{cc} que nous utiliserons pour préparer des régions conductrices irréversibles à analyser en XPS. Les régions de NiO polarisées dans ces conditions sont dans l'état PLRS (Permanent LRS).

Le claquage diélectrique irréversible s'effectue lors du premier balayage en tension. Nous limitons l'intensité du courant (I_{cc}) à 4 mA. Cette limitation en courant est supérieure d'un ordre de grandeur à la valeur utilisée pour les mesures électriques de FORMING lors des tests électriques de cellules OxRRAM à base de NiO (20 nm) du LETI ($I_{cc} \sim 10^{-4}$ A) [22]. Nous appliquons délibérément un courant limite élevé. En effet, l'intensité du courant limite appliqué lors de la première rampe en tension détermine la nature du claquage. La puissance dissipée par effet Joule lors du passage du courant augmente de manière quadratique avec l'intensité du courant. En conséquence, la dimension latérale du chemin de conduction augmente. Il est donc d'autant plus difficile à réparer pour des courants limite élevés [76]. Après l'obtention d'un claquage diélectrique de l'oxyde de nickel, une seconde rampe en tension est appliquée dans le même sens que la première ou dans le sens opposé, sans limitation en courant. Nous vérifions l'absence de chute de courant caractéristique de la réparation partielle de la région conductrice (processus de RESET). Ce comportement caractérise le claquage diélectrique irréversible et l'état conducteur permanent (PLRS) de NiO.

La FIGURE 3-3 présente les caractéristiques électriques I - V mesurées sur NiO pour une première rampe en tension positive. Nous avons effectué une vingtaine de mesures dans différentes régions de l'échantillon. Nous présentons l'allure typique des caractéristiques obtenues en mode unipolaire et bipolaire. Nous appliquons d'abord deux rampes en tension positive. Dans le FIGURE 3-3a), lors de la première rampe en tension, le courant mesuré est caractéristique de l'état PRS isolant de NiO (10⁻⁷ A à 1 V, soit $R_{PRS} = 10^7 \Omega$). A la tension seuil V_{HB} ($\sim 2,5$ V), le courant augmente de manière abrupte à travers l'oxyde pour atteindre la limitation ($I_{cc} = 4$ mA). Lors de la deuxième rampe en tension positive, l'oxyde est initialement dans l'état PLRS (10⁻³ A à 1 V, soit $R_{PLRS} = 10^3 \Omega$). Lorsque la tension est augmentée progressivement jusqu'à 5 V, l'état PLRS est conservé. Nous n'observons pas de chute de l'intensité de courant traversant NiO. Ensuite, dans une autre région de NiO, nous appliquons une première rampe en tension positive, puis une seconde rampe dans la polarité opposée. Dans la FIGURE 3-3b), lors de la première rampe en tension, NiO passe de l'état PRS isolant (à 1 V : $R_{PRS} = 10^7 \Omega$) à l'état PLRS (à -1 V : $R_{PLRS} = 10^3 \Omega$) à la tension seuil de V_{HB} ($\sim 2,3$ V). Lors de la deuxième rampe en tension, dans la polarité opposée, nous n'observons pas de chute du courant traversant l'oxyde. Ainsi, lorsque NiO est polarisé avec une tension de claquage diélectrique V_{HB} autour de 2,5 V, avec une limitation en courant I_{cc} de 4 mA, nous obtenons un état conducteur irréversible. Pour obtenir une valeur moyenne, nous mesurons les tensions de claquage obtenues pour la vingtaine de mesures $V_{HB} = 2,4 \pm 0,2$ V.

Les paramètres du claquage diélectrique irréversible (I_{cc} , V_{HB}) ont été mesurés. Dans le paragraphe suivant, ils sont utilisés pour préparer un grand

nombre de régions PLRS dans NiO. Ces régions seront ensuite analysées par XPS (paragraphe 3.3).

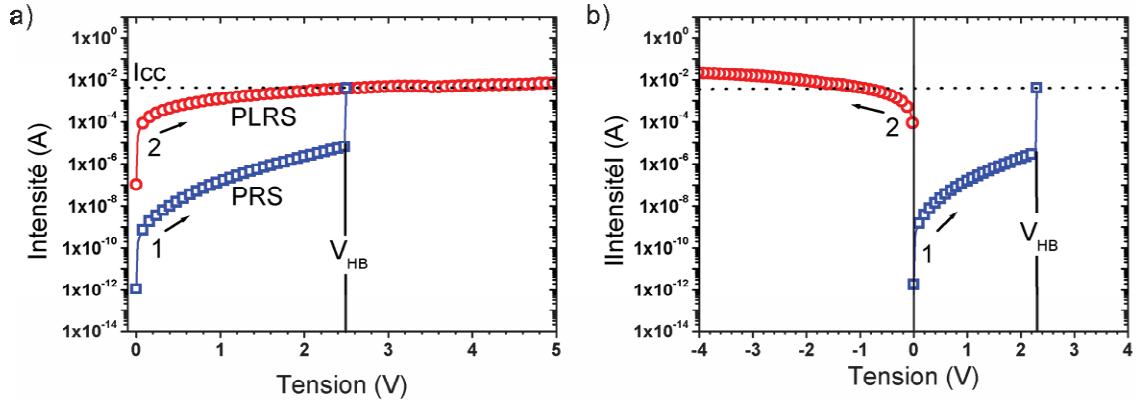


FIGURE 3-3 : Caractéristiques I - V de l'empilement Pt/NiO/CuBe (micro-pointe). a) Rampes en tension $V > 0$; b) Première rampe en tension $V > 0$ et seconde rampe en tension $V < 0$.

3.2.3 Préparation d'échantillon

Les propriétés chimiques et électroniques de l'empilement Pt/NiO dans les états PRS et PLRS sont étudiées par XPS. En raison de la faible résolution spatiale de ce type de mesures, la réalisation d'un grand nombre de régions conductrices localisées sur une zone bien précise ainsi que le repérage préalable de cette zone sont nécessaires. Nous présentons un protocole de mesures électriques adapté.

Pour un claquage partiellement réversible on attend une région conductrice étendue sur 10 à 20 nm de diamètre. Pour un claquage irréversible, la taille latérale est probablement plus importante. Néanmoins, les régions conductrices devraient rester très localisées, comme le montre les études de fiabilité des dispositifs CMOS (voir l'article pionnier de Porti, *et al.* [77]). La difficulté majeure est que les mesures physico-chimiques demandent une localisation préalable de la région d'intérêt. En XPS, la taille de la sonde utilisée varie de 1 mm^2 (source de laboratoire) à $0,01 \text{ mm}^2$ (rayonnement synchrotron). Pour faciliter le repérage, nous générerons un nombre important de régions conductrices ($\sim 9 \times 10^5$) dans une région localisable en XPS (5 mm x 5 mm). Le pas utilisé est de 20 μm dans les directions x et y situées dans le plan de la surface de l'échantillon. Le temps nécessaire à la préparation d'un échantillon est d'environ deux jours. Comme pour la caractérisation électrique de l'oxyde

dans la partie 3.2.1, nous utilisons la carte à pointes en alliage cuivre-béryllium. Le montage expérimental est identique. Nous adressons toutes les pointes (12 au total) avec une tension constante (source de tension HP 4155A). La tension de claquage irréversible V_{HB} varie de 2,2 V à 2,6 V en fonction de la position de la pointe à la surface de l'oxyde. Nous appliquons une tension trois à quatre fois supérieure pour nous assurer de la commutation électrique de toutes les régions polarisées. Les pointes conductrices sont donc polarisées à + 8 V. L'électrode de TiN est connectée à la masse de la source de tension. Le courant limite est fixé à 4 mA par pointe. L'échantillon commuté électriquement, noté PLRS dans la suite, correspond donc à un ensemble de régions PLRS (conductrices) dans une matrice PRS (isolante).

Dans la suite, des mesures de spectroscopie de photoélectrons sont effectuées sur l'échantillon commuté (noté PLRS) et sur l'échantillon de référence (noté PRS). Nous étudions l'évolution des propriétés chimiques et électroniques de l'oxyde de nickel et de l'électrode inférieure de platine.

3.3 Caractérisation par spectroscopie de photoélectrons

La spectroscopie de photoélectrons est mise en œuvre pour mesurer les propriétés chimiques et électroniques de l'empilement Pt/NiO avant et après polarisation. La comparaison de l'intensité des pics de photoémission des éléments détectés permet la quantification chimique relative. L'étude de la forme et de la position des pics de photoémission renseigne sur les états de liaison et la structure de bandes. D'abord, nous utilisons une source de rayons X de laboratoire et ensuite le rayonnement synchrotron. Nous expliquons les raisons qui motivent le changement de source de rayons X.

3.3.1 Source de laboratoire

Dans un premier temps, nous étudions l'évolution chimique et électronique de l'empilement Pt/NiO avec une source de rayons X de laboratoire (Al-K α , $h\nu = 1486,6$ eV).

Les échantillons PRS et PLRS sont fixés sur le même porte échantillon avec de la laque d'argent. L'angle de collection des photoélectrons est fixé à 90° par rapport à la surface pour maximiser l'épaisseur sondée. Dans ces conditions, le libre parcours moyen des photoélectrons Ni 2p dans NiO est estimé à 1,3 nm avec l'équation de Tanuma [74]. La profondeur analysée avoisine 4 nm. La résolution totale en énergie est de 700 meV. Les énergies de liaison sont mesurées relativement à la position du niveau de Fermi de l'argent, avec une

incertitude absolue de +/- 0.1 eV. L'effet de charge est corrigé en repositionnant les spectres par rapport à la raie C 1s du carbone ($E_L = 284,8$ eV [56]). Le spot de rayons X mesure 1 mm^2 . L'utilisation de facteurs de sensibilité tabulés permet une quantification chimique élémentaire relative à +/- 20%.

Pour les échantillons PRS et PLRS, les rapports O/Ni sont similaires, étant donné l'erreur sur la mesure. Pour l'échantillon PRS, $O/Ni = 1,2 +/- 0,7$; pour la région PLRS, $O/Ni = 1,4 +/- 0,8$. La forme des spectres haute résolution Ni $2p_{3/2}$ et O 1s est identique. Nous n'avons pas détecté d'évolution des états de liaison Ni-O. Ainsi, nous ne mesurons pas de modification de la composition chimique. La position de ces spectres de photoémission est légèrement décalée vers les hautes énergies de liaisons (Ni $2p_{3/2}$: +0,1(6) eV et O 1s : +0,2(1) eV). Cependant, le déplacement mesuré est du même ordre de grandeur que la barre d'erreur de mesure (+/- 0.1 eV). Nous ne pouvons donc pas tirer de conclusions sur l'évolution de la structure de bandes.

Pour confirmer le décalage des niveaux électroniques de NiO, nous devons positionner les spectres avec précision. Avec une résolution énergétique totale supérieure aux mesures réalisées en laboratoire, le rayonnement synchrotron permet une analyse fine de la position et de la forme des spectres de photoélectrons. Par ailleurs, le volume global de l'ensemble des régions PLRS reste faible comparé à la matrice PRS. Le rayonnement synchrotron augmente la sensibilité de la mesure. La brillance du faisceau de rayons X est plus importante (10^{19-21} ph/s/mm²/mrad² contre 10^7 ph/s/mm²/mrad² pour la source X de laboratoire). L'autre intérêt est d'augmenter l'épaisseur sondée grâce à l'utilisation de rayons X durs (haute énergie). Ainsi, le cœur de la couche d'oxyde de nickel et l'interface enterrée avec le platine sont étudiés. Le seul inconvénient est que la quantification relative est impossible en raison des temps d'acquisition longs combinés à la décroissance du flux de photons.

3.3.2 Rayonnement synchrotron

A présent, l'évolution chimique et électronique de l'empilement Pt/NiO est étudiée avec le rayonnement synchrotron. La mise en œuvre des mesures et l'analyse des résultats sont effectués en collaboration avec l'ESRF (ligne Id32).

Les échantillons PRS, PLRS et une feuille d'or sont fixés sur un porte échantillon avec de la laque d'argent. La feuille d'or est utilisée pour calibrer l'échelle des énergies de liaisons. La région éclairée par les rayons X mesure $200\text{ }\mu\text{m} \times 200\text{ }\mu\text{m}$. Plusieurs énergies de photons sont utilisées pour sonder NiO et l'interface Pt/NiO ($h\nu = 2,1$ keV ; 6,5 keV ; 9,8 keV). L'angle de collection

des photoélectrons est fixé à 80°. Le libre parcours moyen (λ) des électrons dans NiO est estimé à partir des photoélectrons Ni 2p en utilisant l'équation de Tanuma [74]. Les profondeurs analysées (Z) pour chaque énergie de faisceau et la résolution énergétique totale sont résumés dans le TABLEAU 3-2. L'énergie de liaison mesurée est calibrée par rapport au niveau de Fermi de la feuille d'or, avec une précision de +/- 0,1 eV. Nous corrigons l'effet de charge en repositionnant les spectres par rapport à la raie C 1s de la contamination carbonée de surface ($E_L = 284,8$ eV [56]).

$h\nu$ (keV)	λ (nm)	Z (nm)	ΔE_{totale} (meV)
2,1	2,2	6	300
6,5	7	21	510
9,8	9,9	30	370

TABLEAU 3-2 : Paramètres expérimentaux des analyses XPS avec le rayonnement synchrotron.

Nous étudions la composition chimique, la structure électronique et les états de liaison de l'empilement PLRS. L'échantillon PRS sert de référence.

D'abord, la composition chimique est analysée avec des spectres de survols (dans la gamme 200 eV-1000 eV). La FIGURE 3-4 compare les mesures effectuées sur les échantillons PRS et PLRS, pour les trois énergies de photons utilisées. Les spectres sont normalisés par rapport au pic le plus intense et les niveaux électroniques sont indexés avec la référence [56]. Pour l'échantillon PRS (FIGURE 3-4a)), les photoélectrons Ni 2p ($2p_{1/2} \sim 870$ eV et $2p_{3/2} \sim 853$ eV) et O 1s (~ 531 eV) sont détectés comme attendu. Les niveaux de coeurs Pt 4d ($4d_{3/2} \sim 332$ eV et $4d_{5/2} \sim 315$ eV) détectés aux plus hautes énergies de photons ($h\nu=6,5$ keV et $h\nu=9,8$ keV) confirment que l'interface Pt/NiO est sondée. Les raies Ni 2p et Pt 4d comportent deux contributions en raison du couplage spin-orbite. La FIGURE 3-4b) présente les mesures effectuées sur l'échantillon PLRS (polarisé). Les niveaux de cœur Cu 2p ($p_{1/2} \sim 953$ eV et $p_{5/2} \sim 933$ eV) ne sont pas détectés. L'électrode supérieure (micro-pointe, CuBe) n'a donc pas diffusé dans NiO ou bien la quantité diffusée est inférieure à la limite de détection de la technique (< 1 % at.).

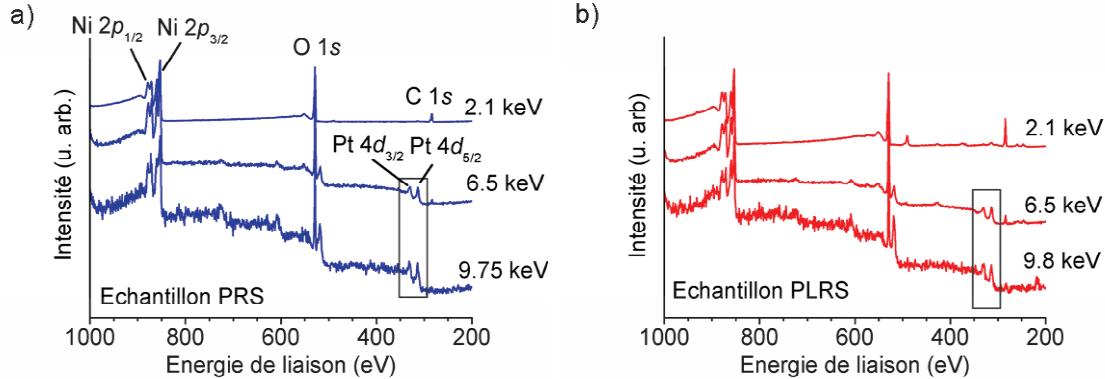


FIGURE 3-4 : Spectres de survol mesurés pour trois énergies de photons ($h\nu = 2,1 \text{ keV} ; 6,5 \text{ keV} ; 9,8 \text{ keV}$). a) Echantillon PRS (référence) ; b) Echantillon PLRS (polarisé).

Dans la suite, nous étudions les spectres de photoélectrons haute résolution mesurés à la surface de NiO ($h\nu=2,1 \text{ keV}$). La structure électronique et les états de liaison sont analysés.

La FIGURE 3-5 compare les spectres haute résolution des niveaux de cœur (Ni 2p_{3/2} ; O 1s) avant et après polarisation. Pour l'échantillon PLRS, un décalage des niveaux électroniques vers les hautes énergies de liaison est clairement visible. Dans la suite, nous mesurons l'amplitude du décalage en énergie pour vérifier s'il est significatif. Les raies Ni 2p_{3/2} et O 1s sont modélisées avec des composantes mathématiques, qui correspondent à différents états de liaison. Après retrait du bruit de fond de Shirley [78], nous utilisons des fonctions Gaussienne-Lorentzienne (GL) caractérisées par la position, la largeur à mi-hauteur (FWHM, pour Full Width at Half Maximum), le rapport GL et l'aire. Nous utilisons le logiciel XPS Peak 4.1 pour effectuer la décomposition des spectres.

La FIGURE 3-5a) compare les niveaux électroniques Ni 2p_{3/2} de NiO pour les échantillons PRS et PLRS. La forme de la raie est complexe. L'échantillon PRS sert de référence ; nous identifions trois contributions (I : $E_l \sim 853 \text{ eV}$, II : $E_l \sim 855 \text{ eV}$ et III : $E_l \sim 860 \text{ eV}$). L'identification des états de liaison correspondants est encore à l'étude actuellement. La compréhension actuelle est la suivante. Les trois composantes sont attribuées aux états de liaison Ni²⁺-O²⁻. Cependant, les ions Ni²⁺ sont dans différents états finaux après l'émission d'un photoélectron [79-80]. L'écrantage de la charge positive des atomes de nickel par les électrons de valence des oxygènes voisins est en jeu pour les composantes I (atomes d'oxygène premiers voisins) et II (atomes d'oxygène éloignés). La composante III correspond à l'absence d'écrantage de la charge positive. Par ailleurs, la composante II contient également une

contribution des états de liaison $\text{Ni}^{3+}\text{-O}^{2-}$ [81-83]. La charge 3+ apparaît dans les oxydes de nickel sur-oxydés, comme c'est le cas dans notre étude (sous-section 3.1.2), pour respecter la neutralité électrique. La procédure de modélisation s'effectue donc avec trois composantes. Pour l'échantillon PRS, le jeu de paramètres (position, GL, FWHM, aire) est fixé approximativement dans un premier temps puis laissé libre et ajusté automatiquement par la suite. Pour la région PLRS, seuls les paramètres de la composante à basse énergie (notée I) sont laissés libres. Pour les composantes II et III, les paramètres (position, GL, FWHM, aire) des composantes de référence (PRS) sont appliqués dans un premier temps. Ensuite ils sont libérés et ajustés automatiquement. Les paramètres des composantes mathématiques (position, FWHM, aire) sont présentés dans le TABLEAU 3-3. Dans l'échantillon PLRS, nous mesurons un décalage vers les hautes énergies de liaison de +0,40 eV.

La FIGURE 3-5b) compare les niveaux électroniques O 1s de NiO pour les échantillons PRS et PLRS. L'échantillon PRS sert de référence ; nous identifions deux contributions (I : $E_L \sim 529,3$ eV, II : 531 eV). La composante I est attribuée aux états de liaison $\text{O}^{2-}\text{-Ni}^{2+}$. La composante secondaire II contient plusieurs contributions : la contamination oxygénée de surface [79, 83-84], les états de liaisons $\text{O}^{2-}\text{-Ni}^{3+}$ [81-82] et la présence d'atomes d'oxygène en interstitiel [40, 85]. Pour modéliser les spectres de photoémission des niveaux électroniques O 1s, nous utilisons deux composantes purement Gaussiennes. Les positions et les largeurs à mi-hauteur de ces composantes mathématiques sont résumées dans le TABLEAU 3-4. Dans l'échantillon PLRS, nous mesurons un décalage du niveau électronique O 1s vers les hautes énergies de liaison de +0,42 eV.

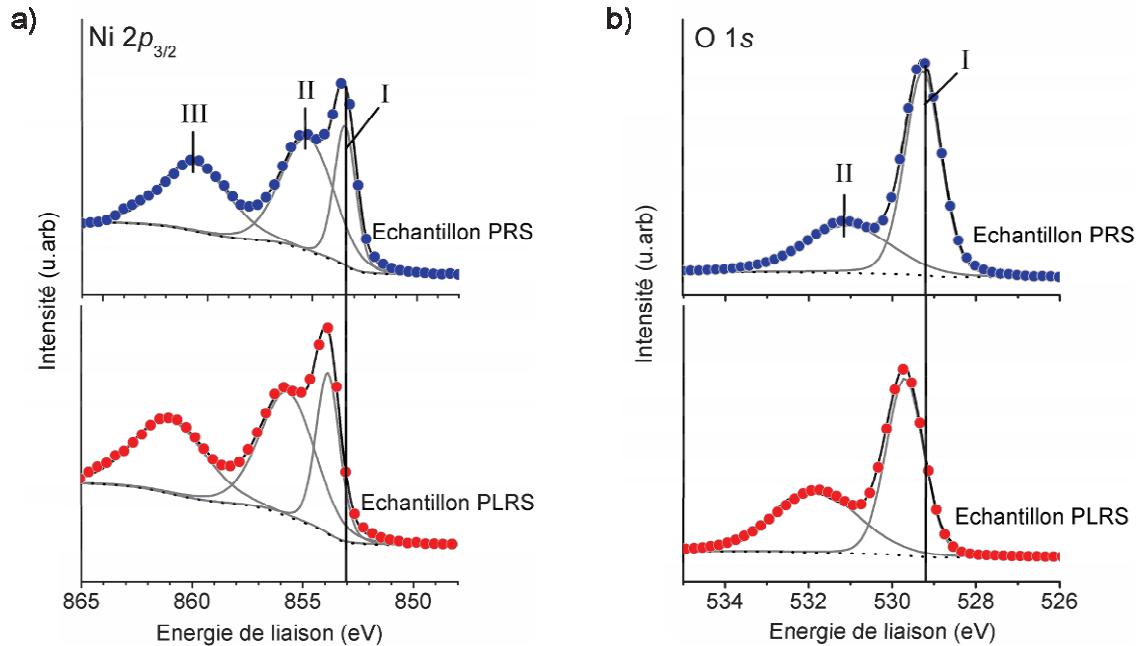


FIGURE 3-5 : Comparaison des spectres de photoémission électronique des niveaux de cœur de l'oxyde de nickel pour les échantillons PRS et PLRS ($h\nu = 2,1$ keV). a) $\text{Ni } 2p_{3/2}$; b) $\text{O } 1s$. Données expérimentales : cercles. Composantes mathématiques : traits continus gris. Bruit de fond : pointillés noirs. Résultats de la modélisation : traits continus noirs.

Ni $2p_{3/2}$: Caractéristiques des composantes mathématiques

	Position (eV)			FWHM (eV)			Aire (%)		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
PRS	853,44	855,25	860,59	1,24	2,90	3,92	23	42	35
PLRS	853,84	855,65	860,99	1,26	2,92	3,91	23	43	34

TABLEAU 3-3 : Caractéristiques des composantes I, II et III utilisées pour modéliser les photoélectrons $\text{Ni } 2p_{3/2}$ dans la FIGURE 3-5a) mesurés à l'énergie de photons $h\nu = 2,1$ keV.

O 1s: Caractéristiques des composantes mathématiques							
	Position (eV)		FWHM (eV)		Aire (%)		
	I	II	I	II	I	II	
PRS	529,28	531,06	1,00	2,46	64	36	
PLRS	529,70	531,80	1,06	2,34	55	45	

TABLEAU 3-4 : Caractéristiques des composantes I et II utilisées pour modéliser les photoélectrons O 1s dans la FIGURE 3-5b) mesurés à l'énergie de photons $h\nu = 2,1$ keV.

Nous n'observons pas de modification de forme de la raie Ni $2p_{3/2}$ sur les spectres expérimentaux des échantillons PRS et PLRS. Les caractéristiques des composantes mathématiques utilisées pour modéliser les états de liaison confirment cette observation (TABLEAU 3-3). En ce qui concerne la raie O1s, nous constatons une augmentation de la composante II. L'hypothèse de la création de Ni³⁺ est à exclure car aucune modification de la raie Ni $2p_{3/2}$ n'est observée. La différence de potentiel appliquée sur la couche d'oxyde peut entraîner la migration d'espèces oxygénées chargées en provenance de la contamination de surface ou de l'air, ce qui peut donner lieu à une augmentation de la quantité d'atomes d'oxygène interstitiels. Enfin les pointes en contact avec la surface de NiO lui transfèrent probablement une quantité importante de contamination oxygénée.

La FIGURE 3-6 compare les niveaux électroniques de valence de NiO dans des échantillons PRS et PLRS. Les spectres sont normalisés par rapport au maximum du taux de comptage, après soustraction du bruit de fond de Shirley. Dans l'échantillon PRS, la bande de valence coupe le niveau de Fermi (E_F) en raison de l'excès d'oxygène dans l'oxyde de nickel qui conduit à un dopage de type p (voir sous-section 3.1.2) [86]. Les spectres sont caractérisés par deux pics associés aux états de valence O $2p$ et Ni $4s$. La position du maximum de la bande de valence est mesurée au niveau du seuil du pic principal. Nous utilisons la méthode mentionnée dans la référence [86]. Aux basses énergies de liaisons, nous traçons la tangente au seuil du pic. L'intersection entre la tangente et l'axe des énergies de liaison correspond à la position en énergie du haut de la bande de valence (MBV, pour maximum de la bande de valence). Dans l'échantillon PLRS, le décalage vers les hautes énergies de liaisons est de +0,38 eV.

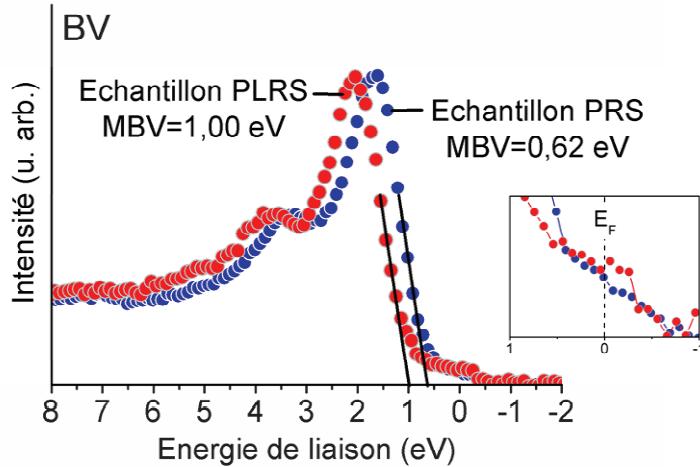


FIGURE 3-6 : Comparaison des spectres de photoémission électronique de la bande de valence (BV) de l'oxyde de nickel pour les échantillons PRS et PLRS ($h\nu = 2,1$ keV). Image intégrée au graphique : agrandissement de la région comprise entre 1 eV et -1 eV.

Ainsi, après polarisation, les niveaux électroniques de cœur et de valence de NiO se déplacent vers les hautes énergies de liaison avec la même amplitude ($\sim 0,4$ eV). Ces décalages sont significatifs étant donné l'incertitude absolue sur la position en énergie estimée à 0,15 eV. Ces décalages sont de même amplitude et dans la même direction. Ils ne sont donc pas associés à une modification de la composition chimique mais plutôt à une modification des charges intrinsèques à l'empilement. Ces charges (dipôles d'interface, états dans le gap) induisent une modification de la structure de bandes, ce qui provoque un décalage des raies de niveaux de cœur et de la bande de valence. La structure de bandes se décale ici vers les hautes énergies de liaisons, comme dans le cas d'un semi-conducteur dopé avec des défauts électroniques de type n (donneur). Une analyse détaillée de la bande de valence confirme cette hypothèse. Dans la région comprise entre 1 eV et -1 eV du spectre de la bande de valence, nous constatons une augmentation de la population d'électrons dans la bande interdite, au niveau de Fermi (E_F) pour l'échantillon polarisé. La formation d'états électroniques dans la bande interdite soutient l'hypothèse de la création de défauts de type n .

La nature exacte des défauts à l'origine du déplacement de la structure de bandes est cependant difficile à déterminer. Nous proposons deux hypothèses : (i) la création de lacunes d'oxygène (ii) la présence de matériau métallique en provenance des électrodes (Pt, CuBe).

- (i) Plusieurs études de spectroscopie de photoélectrons rapportent le déplacement de la structure de bandes vers les hautes énergies de liaison pour des oxydes de nickel déficients en oxygène [83-84, 86-88]. Le phénomène est attribué à la formation d'états électroniques occupés dans la bande interdite (confirmé par les simulations *ab-initio* des références [89-91] et les mesures de spectroscopie de photoémission [84, 87-88]). D'après l'étude *ab-initio* de Lee *et al.* [89], dans le cas d'un composé NiO sur-oxydé comme c'est le cas dans notre étude, les lacunes d'oxygène chargées positivement sont favorisées lorsqu'un atome d'oxygène est retiré du réseau cristallin. Les charges électroniques, laissées dans la matrice par l'atome d'oxygène, sont préférentiellement transférées au niveau des ions Ni^{2+} , ce qui provoque la réduction en nickel métallique Ni^0 . Dans la même étude [89], les auteurs montrent qu'avec l'augmentation du nombre de lacunes d'oxygène, le nombre d'atomes métalliques Ni^0 augmente. Des niveaux électroniques occupés se forment dans toute la gamme d'énergie de la bande interdite. La première hypothèse qui peut expliquer le décalage des niveaux de cœur dans notre étude est donc la formation de lacunes d'oxygène probablement associées à une phase de nickel métallique. Cette hypothèse est cohérente avec la migration supposée des atomes d'oxygène mentionnée auparavant.
- (ii) La seconde hypothèse est l'inter-diffusion du matériau des électrodes (CuBe ou Pt(Ni)). Ces atomes métalliques pourraient produire des défauts de type n , c'est-à-dire des états électroniques occupés dans la bande interdite et un glissement de la structure de bandes relativement au niveau de Fermi. Ces éléments ne sont pas détectés lors des analyses HAXPES. S'ils sont présents, ils le sont donc en très faible quantité (< 1 % at.).

Afin de confronter ces deux hypothèses (formation de nickel métallique, inter-diffusion des électrodes métalliques), l'analyse chimique est complétée par une étude détaillée des niveaux de cœur mesurés à plus haute énergie de rayons X. Nous analysons en particulier l'évolution de l'environnement chimique des atomes de nickel. La création de défauts de type lacunes d'oxygène et Ni métallique suggère une modification de la composition chimique de NiO dans les régions PLRS. Une modification de la forme de la raie $\text{Ni } 2p_{3/2}$ est donc attendue, en raison de la modification locale des états de liaison Ni-O. En particulier, une composante à basse énergie ($E_L \sim 851$ eV) pourrait témoigner de la formation de nickel métallique (états de liaison $\text{Ni}^0\text{-Ni}^0$) [83].

Nous présentons les spectres $\text{Ni } 2p_{3/2}$ mesurés à 6,5 et 9,8 keV après retrait du bruit de fond sur la figure 3.7. Ils sont superposés pour faciliter l'analyse, c'est-à-dire que le décalage vers les hautes énergies de liaison est compensé et les spectres sont normalisés par rapport au maximum du taux de comptage. Nous n'observons pas d'élargissement ou de variation des aires

relatives des composantes I, II et III après polarisation. Par contre, on note la présence d'une composante située à basse énergie (~ 851 eV) et attribuée au nickel métallique [83, 92] ou à la présence de liaisons Ni-Pt à l'interface avec le Pt. Cependant nous ne mesurons pas de variation significative de cette composante pour l'échantillon PLRS. Ainsi, les modifications chimiques de NiO dans les régions conductrices localisées ne sont pas détectées, probablement en raison de la sensibilité de la mesure XPS (1% at. de la matrice). L'échantillon PLRS est constitué de régions conductrices localisées dans une matrice de matériau isolant (état initial PRS). Comme les régions conductrices sont localisées, le volume de NiO dont la composition chimique évolue représente probablement moins de 1% at. de la région analysée.

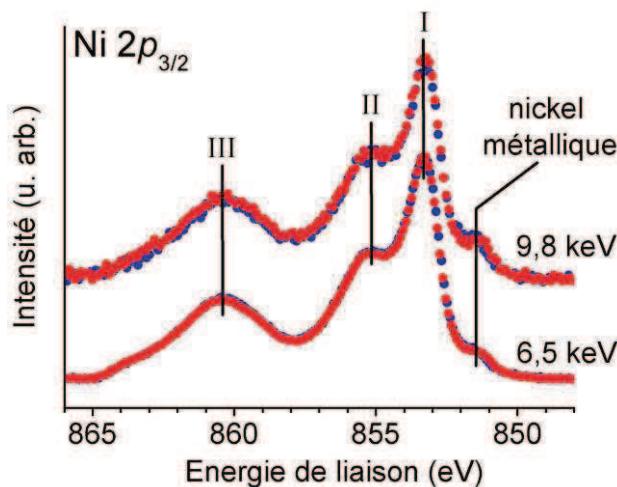


FIGURE 3-7 : Comparaison des spectres de photoémission électronique des niveaux de cœur Ni $2p_{3/2}$ de l'oxyde de nickel pour les échantillons PRS (bleu) et PLRS (rouge). Les spectres mesurés en profondeur ($h\nu = 6,5$ keV ; 9,8 keV) sont superposés pour faciliter l'analyse. Le décalage en énergie de liaison n'apparaît donc pas.

Nous ne mesurons pas directement la modification de l'environnement chimique. Cependant, elle impacte la position de la structure de bandes. Notre hypothèse est la suivante. Les régions conductrices (PLRS) localisées sont en contact avec les régions isolantes (PRS). En raison de l'alignement des potentiels chimiques des phases en contact, la structure de bandes de toute la région est affectée. La modification de la structure bande est donc détectée en XPS malgré le faible volume des zones conductrices.

Afin de localiser les défauts dans l'épaisseur de la couche de NiO, nous comparons les déplacements des niveaux électroniques de cœur (Ni $2p_{3/2}$ et O $1s$) et de valence (BV) aux trois énergies de photons utilisées (notés ΔE_L). La FIGURE 3-8 synthétise les résultats. L'énergie de liaison augmente après polarisation sur toute l'épaisseur de la couche d'oxyde de nickel, ce qui suggère la formation de défauts de la surface de NiO jusqu'à l'interface Pt/NiO. L'amplitude du déplacement diminue avec la profondeur sondée. Le nombre de défauts diminue probablement en se rapprochant de l'interface Pt/NiO. La réduction des ions Ni²⁺ est probablement plus importante à proximité de la surface (polarisation positive). La diffusion préférentielle de matériau métallique en provenance de l'électrode supérieure (CuBe) au niveau de la surface peut également expliquer cette observation. Nous supposons que la quantité d'atomes diffusés diminue avec la distance parcourue par rapport à la surface de NiO.

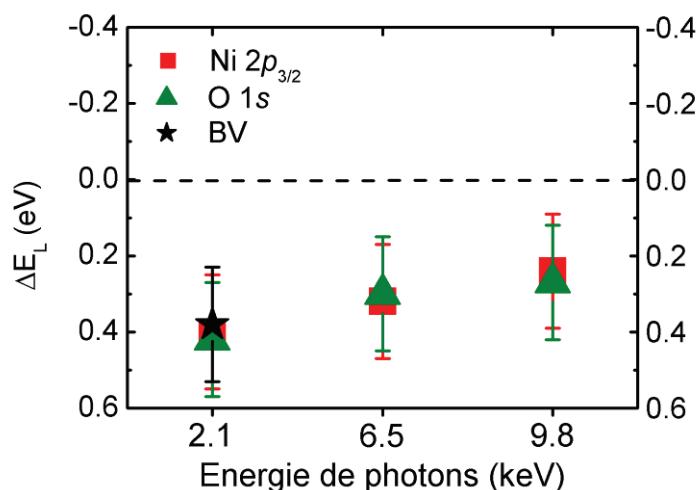


FIGURE 3-8 : Diagramme représentant le décalage en énergie des niveaux électroniques de cœur de NiO. Les barres d'erreur sont fixées à 0,15 eV. La bande de valence n'a été mesurée qu'à 2,1 keV d'énergie de photons.

Les modifications chimiques de l'oxyde de nickel pourraient impacter la composition de l'électrode de platine. Si une déplétion en oxygène apparaît, il est probable que les liaisons Ni-O soient rompues et que les atomes d'oxygène migrent hors de la couche. Nous étudions les spectres de photoélectrons haute résolution mesurés à l'interface Pt/NiO ($h\nu = 9,8$ keV).

D'après les mesures GIXRD (3.1.1) et STEM-EDX (3.1.2) l'interface Pt/NiO comporte une couche d'interface PtNi. Nous étudions donc une possible évolution des états de liaison Pt-Pt ou Pt-Ni après polarisation de NiO. La

FIGURE 3-9 compare les spectres de photoémission du niveau électronique de cœur Pt 4d mesurés à l'interface Pt/NiO ($h\nu = 9,8$ keV) pour les échantillons PRS et PLRS. Les spectres sont normalisés. La forme de la raie n'est pas affectée par la polarisation. Comme nous l'avons expliqué, les modifications chimiques éventuelles ne sont probablement pas détectées. Par ailleurs, nous n'observons pas de déplacement des spectres l'un par rapport à l'autre. Cela confirme que les déplacements observés pour NiO sont bien liés à un déplacement de la structure de bandes et non à l'effet de charge.

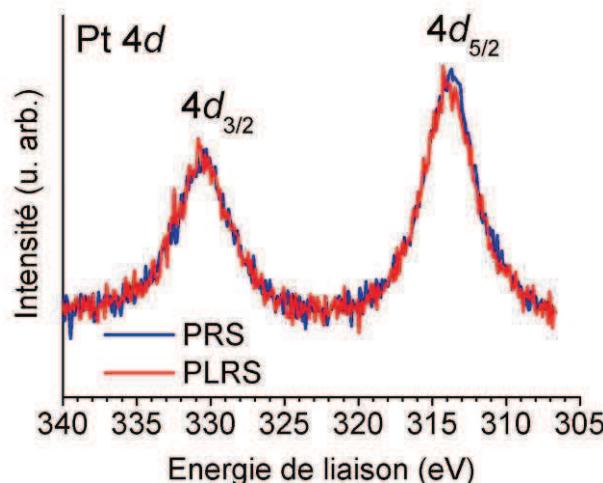


FIGURE 3-9 : Comparaison des spectres de photoémission Pt 4d pour les échantillons PRS et PLRS ($h\nu = 9,8$ keV).

Dans cette section, nous avons effectué des mesures de spectroscopie de photoélectrons sur une couche de NiO de référence (isolant, PRS) et une couche polarisée (contenant plusieurs régions conductrices, PLRS). Les analyses de spectroscopie de photoélectrons avec une source de laboratoire n'étaient pas concluantes. Le rayonnement synchrotron met en évidence le déplacement de la structure de bandes de la couche de NiO polarisée. Il témoigne de manière indirecte de la modification chimique des régions conductrices. Deux hypothèses peuvent expliquer ce phénomène : la formation de régions localisées déficientes en oxygène et probablement riches en nickel métallique, ou bien la diffusion localisée d'atomes métalliques en provenance des électrodes. Pour vérifier ces hypothèses, nous avons analysé l'évolution de l'environnement chimique des atomes de nickel. Nous n'avons pas mesuré de modification des états de liaison Ni-O. De même, au niveau de l'électrode de platine, nous n'avons pas mesuré d'évolution de la composition chimique. La sensibilité chimique des mesures XPS ne permet pas de préciser la composition chimique élémentaire des régions conductrices.

3.4 Conclusions du chapitre 3

Ce chapitre résume le travail préliminaire effectué au début de la thèse. Nous avons étudié le claquage diélectrique irréversible, de l'oxyde de nickel (empilement Pt/NiO). Le but était d'amplifier les modifications physico-chimiques qui se produisent lors du processus de claquage partiellement réversible (FORMING) caractéristique des oxydes à changement de résistance. L'analyse de régions commutées électriquement est facilitée par l'absence d'électrode supérieure permanente et l'utilisation de pointes conductrices. Des mesures XPS avec des rayons X durs ont été mises en œuvre.

Premièrement, la structure cristalline et la composition chimique de l'empilement ont été mesurées dans l'état initial (PRS). La couche de NiO est polycristalline, la phase est soit cubique, soit rhomboédrique. Un composé NiPt se forme à l'interface Pt/NiO lors de la synthèse des couches minces. Il permet d'améliorer les performances des dispositifs intégrés. L'oxyde de nickel est suroxydé (dopé *p*).

Deuxièmement, nous avons déterminé les paramètres électriques nécessaires à l'obtention d'un claquage diélectrique irréversible de l'oxyde de nickel. Un protocole de mesures électriques a été mis en place. Afin de procéder aux analyses XPS, peu résolues spatialement, nous avons généré un grand nombre de claquages diélectriques sur une région peu étendue de l'oxyde de nickel.

Troisièmement, les mesures XPS ont été effectuées sur un échantillon de référence (sans polarisation) et sur l'échantillon contenant les régions conductrices permanentes. Avec une source de laboratoire, nous n'avons pas détecté de modification de la composition chimique relative (Ni, O), ni de modification des états de liaison. La modification de la structure électronique ne pouvait pas être confirmée en raison d'une sensibilité et résolution en énergie limitées. Pour confirmer les modifications électroniques, une étude a été menée avec le rayonnement synchrotron (ESRF, ligne Id 32). Nous avons mesuré un déplacement significatif de la structure de bandes de NiO vers les hautes énergies de liaison. Nous avons suggéré la formation de défauts de type *n*, lors de la polarisation de NiO. Nous avons proposé deux hypothèses pour l'expliquer : la formation d'une phase métallique (Ni^0), suite à une déplétion d'oxygène et la diffusion d'atomes provenant des électrodes métalliques (Pt(Ni), CuBe). Pour compléter l'analyse, les états de liaison Ni-O et Pt-Pt(Ni) ont été étudiés. Nous n'avons pas mesuré d'évolution. La sensibilité chimique de la

Conclusions du chapitre 3

mesure n'est pas suffisante. Les régions conductrices sont localisées, de ce fait, leur volume ne représente qu'une infime partie de la matrice isolante. Des mesures physico-chimiques localisées sont nécessaires.

Dans le chapitre suivant, nous étudions l'empilement TiN/HfO₂. Nous préférons, à ce stade de la thèse, ne pas poursuivre l'étude sur NiO afin de suivre les changements de matériaux des dispositifs intégrés développés au CEA-Leti. Nous réutilisons la méthodologie développée dans ce chapitre. Nous complétons les mesures XPS avec des mesures TEM, localisées à l'échelle nanométrique.

Chapitre 4

Claquage diélectrique irréversible de l'oxyde d'hafnium

L'oxyde d'hafnium est largement étudié dans cette thèse. Il est préféré à l'oxyde de nickel pour l'intégration de dispositifs OxRRAM. En effet, nous bénéficions des connaissances acquises pendant les années de recherche et développement sur HfO_2 , utilisé en remplacement de SiO_2 comme oxyde de grille dans les transistors avancés CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor). D'un point de vue technologique ce matériau est mature. Les procédés de dépôts, compatibles avec l'environnement de salle blanche, sont optimisés. Dans notre étude, l'oxyde d'hafnium est déposé sur une électrode de titane nitruré. La raison du remplacement de l'électrode de platine, utilisée dans le chapitre précédent, est purement pratique. Le platine, considéré comme un contaminant, est proscrit des salles blanches de production CMOS. Les couches minces ont été déposées au LETI, en salle blanche. Le titane nitruré est déposé par pulvérisation cathodique sur un wafer de silicium (200 mm, orientation (100)) recouvert d'une fine couche d'oxyde natif (2 nm). Une dé-oxydation de la surface de TiN est effectuée par voie chimique (HF 1 %), afin d'éliminer la couche d'oxyde TiON formée par oxydation spontanée à l'air [93] lors du transfert de la plaque entre les bâts de dépôts. L'oxyde d'hafnium est ensuite déposé par ALD (Atomic Layer Deposition) à 350°C. Des gaz de précurseurs HfCl_4 et H_2O sont injectés tour à tour dans la chambre de dépôt sous vide en effectuant une purge à chaque changement. L'épaisseur des couches attendue est TiN(20 nm)/ HfO_2 (10 nm).

Dans ce chapitre, nous étudions l'évolution de HfO_2 après l'application d'une tension de claquage irréversible. La polarisation de l'échantillon s'effectue avec une carte à pointes dorées. Il s'agit de pointes en tungstène recouvertes d'un dépôt d'or afin d'améliorer la qualité du contact électrique. Nous

considérons donc l'empilement TiN/HfO₂/Au. La surface de contact HfO₂/pointe approche 1000 µm² et délimite la région de HfO₂ polarisée.

Dans la première partie, nous déterminons les propriétés physiques et chimiques de l'empilement TiN/HfO₂ après dépôt. Dans la deuxième partie, nous mettons en place des mesures électriques adaptées à notre étude. Des régions conductrices permanentes sont générées et étudiées par spectroscopie de photoélectrons et microscopie électronique en transmission. Dans la troisième partie, nous réalisons des mesures XPS pour étudier la composition chimique et la structure électronique. Dans la quatrième partie, nous effectuons des mesures TEM pour compléter localement l'étude de la composition chimique et déterminer la morphologie des couches. Le repérage des régions conductrices est un obstacle majeur à la préparation d'une lame TEM. Un protocole de préparation d'échantillon TEM adapté est détaillé. Enfin, dans la cinquième partie, nous définissons les perspectives de l'étude. Nous discutons de l'amélioration de la méthodologie de tests électriques mise en place vis-à-vis de l'étude du processus de FORMING.

4.1 Propriétés initiales de l'empilement

Dans cette section nous présentons les propriétés de l'empilement TiN/HfO₂ dans l'état initial (noté PRS). La structure cristalline et la composition chimique des couches sont analysées.

4.1.1 Structure cristalline

L'oxyde d'hafnium déposé sur silicium cristallise dans différentes phases en fonction du type et des conditions de dépôt (amorphe, cristalline : monoclinique, tétragonale, orthorhombique, cubique). La structure cristalline des couches minces de l'empilement TiN/HfO₂ est déterminée en combinant l'imagerie HR-TEM et les mesures GIXRD.

La FIGURE 4-1a) présente une image électronique haute résolution de l'empilement PRS vu en coupe. Les couches minces d'oxyde d'hafnium et de titane nitruré sont clairement identifiées. Les épaisseurs mesurées sont en accord avec les épaisseurs attendues (TiN(20 nm)/HfO₂(10 nm)), ce qui montre que les procédés de dépôt ALD et PVD sont bien maîtrisés. Les couches sont constituées de grains colonnaires, dans différentes orientations. Les dépôts sont polycristallins. A partir d'une série d'images, nous avons déterminé que les grains de HfO₂ mesurent en moyenne 10 nm dans la direction de la couche. L'interface TiN/HfO₂ est bien nette ce qui suggère l'absence de composé TiON

comme attendu avec le nettoyage de surface effectué sur TiN avant le dépôt de HfO_2 . Pour compléter l'analyse de la structure cristalline de l'oxyde d'hafnium dans l'échantillon PRS, des mesures GIXRD sont effectuées. La FIGURE 4-1b) présente le diffractogramme mesuré. Nous avons utilisé la raie $\text{K}\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ nm}$). Les pics aux positions $2\theta = 28.3^\circ$, 31.6° et 50.4° sont représentatifs de la famille de plans cristallins (-111) , (111) et (022) de la phase monoclinique (M) de HfO_2 [94]. Les pics positionnés aux positions $2\theta = 30.3^\circ$ et 34.4° correspondent aux familles de plans cristallins (011) et (111) de la phase orthorhombique (O) de HfO_2 [95]. Par conséquent, pour les conditions de dépôt utilisées dans notre étude, HfO_2 est polyphasé. (L'intensité importante du signal généré par les plans cristallins (011) à $2\theta = 30.3^\circ$ indique que la phase orthorhombique prédomine).

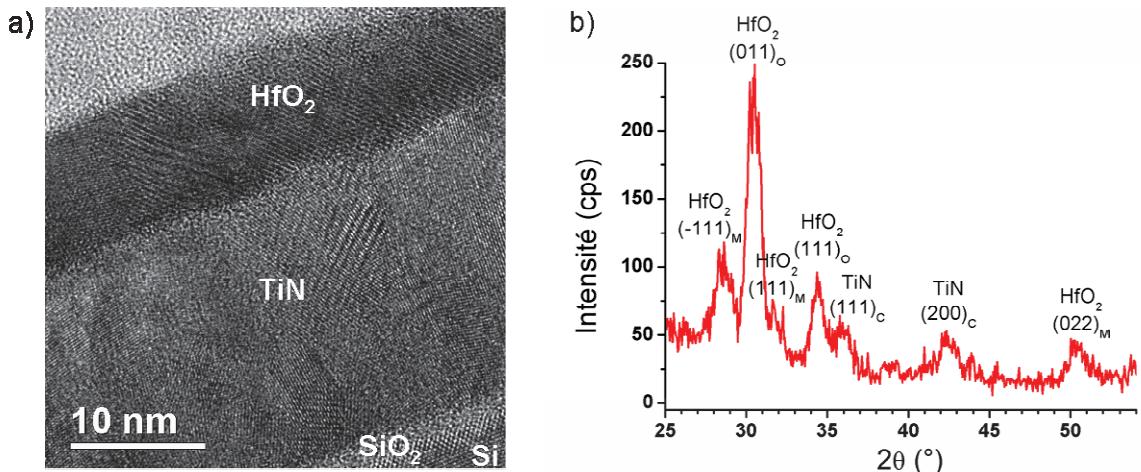


FIGURE 4-1 : Analyse de la structure cristalline de l'empilement dans l'état initial (PRS). a) Image HR-TEM ; b) Mesure GIXRD.

Nous avons caractérisé la structure cristalline de nos échantillons dans l'état initial. Nous travaillons avec un oxyde d'hafnium polycristallin composé de deux phases (monoclinique et orthorhombique). Dans le paragraphe suivant, nous étudions la composition chimique de l'empilement TiN/ HfO_2 .

4.1.2 Composition chimique

La quantification chimique relative de l'oxyde d'hafnium est déterminée par XPS et par RBS.

Les mesures XPS sont effectuées avec une source de laboratoire (Al-K_α ; $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$). L'angle de collection des photoélectrons est fixé à 90° par rapport à la surface. Dans ces conditions, le libre parcours moyen des photoélectrons Hf $4f$ dans HfO_2 est estimé à 2 nm avec l'équation de Tanuma [74]. La profondeur analysée correspondante est 6 nm. Le spot de rayons X mesure 1 mm². L'utilisation de facteurs de sensibilité tabulés permettent une quantification chimique élémentaire relative à $+/- 20\%$. Afin d'obtenir une quantification relative plus précise, des mesures complémentaires sont nécessaires. Les mesures RBS sont effectuées avec des particules incidentes ${}^4\text{He}^+$ accélérées à 2,2 MeV. L'angle de collection des particules rétrodiffusées est fixé à 160° . Les mesures sont moyennées sur toute la couche de HfO_2 . Le TABLEAU 4-1 présente la composition chimique relative élémentaire de l'oxyde d'hafnium. L'oxyde d'hafnium est légèrement sur-oxydé.

Concentrations atomiques		
	Hf (%)	O (%)
XPS	31 $+/- 20$	69 $+/- 20$
RBS	30 $+/- 2$	70 $+/- 2$

TABLEAU 4-1 : Mesures XPS et RBS de la composition chimique relative de l'oxyde d'hafnium.

Dans la suite, nous mesurons les propriétés électriques de l'empilement TiN/ HfO_2 .

4.2 Caractérisation électrique

A présent nous mesurons l'évolution des propriétés électriques de l'oxyde d'hafnium soumis aux stimulis électriques. Nous vérifions l'obtention d'un claquage électrique irréversible de HfO_2 lorsqu'une tension est appliquée à sa surface. D'abord, nous exposons le protocole de mesures électriques mis en

place. Ensuite, la nature irréversible du claquage diélectrique est vérifiée en mesurant les caractéristiques I - V . Finalement, nous adaptons le protocole de mesures électriques de manière à générer un nombre important ($\sim 10^5$) de régions conductrices dans HfO_2 . Cette étape est nécessaire pour les analyses physico-chimiques (XPS et TEM) détaillées dans les sections 4.3 et 4.4.

4.2.1 Protocole de mesures

Afin de produire un grand nombre de régions LRS, analysables en XPS et en TEM, une carte à micro-pointes dorées est utilisée. Dans un premier temps, nous l'utilisons pour mesurer les propriétés électriques de l'empilement TiN/HfO_2 .

La carte comporte 32 pointes conductrices en tungstène recouvertes d'une couche d'or. Chaque pointe conductrice en contact avec la surface de HfO_2 joue le rôle d'une électrode supérieure. Dans cette section, nous étudions donc les propriétés électriques d'un empilement $\text{TiN}/\text{HfO}_2/\text{Au}$. La dimension latérale de la région de HfO_2 polarisée avoisine $1000 \mu\text{m}^2$ (surface de contact $\text{HfO}_2/\text{micro-pointe}$). Pour polariser l'oxyde, une des pointes mises en contact avec sa surface est polarisée avec une source de tension externe (HP 4155A). L'électrode inférieure de TiN est connectée à la masse de la source de tension via le bâti de mesures électriques. Les mesures électriques sont réalisées à l'air ambiant. Une limitation de l'intensité de courant (I_{cc}) est appliquée pour la première rampe en tension. Pour réaliser le contact surface/pointes, nous diminuons la distance séparant les pointes de l'échantillon. La force d'appui n'est pas connue.

4.2.2 Caractéristiques I - V

Le protocole décrit ci-dessus est utilisé pour mesurer les caractéristiques I - V de claquage diélectrique irréversible de l'empilement $\text{TiN}/\text{HfO}_2/\text{Au}$. L'état conducteur de HfO_2 et sa tension de déclenchement sont notés PLRS (Permanent LRS) et V_{HB} (HB pour Hard Breakdown) respectivement. Nous rappelons que le but de ce chapitre est l'étude de régions commutées fortement dégradées pour faciliter l'observation des effets du champ électrique de claquage.

Un premier balayage en tension est appliqué avec une limitation en courant de 1 mA. Ensuite, une seconde rampe en tension est appliquée dans la même polarité que la première ou dans le sens opposé, sans limitation en courant. Nous vérifions ainsi l'obtention du claquage diélectrique permanent, c'est-à-dire l'absence d'effacement (processus de RESET).

La FIGURE 4-2 présente les caractéristiques $I-V$ de l'empilement TiN/HfO₂/Au pour une première rampe en tension négative. Une vingtaine de mesures ont été réalisées et nous présentons l'allure caractéristique des courbes mesurées. Dans la FIGURE 4-2a), la polarisation appliquée est négative pour les deux rampes en tension. Lors de la première rampe en tension (courbe 1), l'intensité du courant, de l'ordre du picoAmpère initialement, augmente brusquement autour de $V_{HB} = -4,8$ V pour atteindre la valeur limite I_{cc} . Une seconde rampe en tension est appliquée dans la même polarité. L'oxyde est dans l'état conducteur et, à partir de -0,5 V, des intensités de courant élevées le traversent (10^{-3} A). Ainsi, l'oxyde a commuté de l'état isolant à l'état conducteur, à la tension de claquage V_{HB} . En augmentant l'amplitude de la tension, nous n'observons pas de chute de l'intensité de courant. L'oxyde est bloqué dans un état conducteur permanent, noté PLRS. Dans la FIGURE 4-2b), la polarisation appliquée est d'abord négative (rampe de tension 1) puis positive (rampe de tension 2). De même, nous observons que l'oxyde est bloqué dans l'état PLRS. Nous montrons donc que le claquage diélectrique est irréversible quel que soit le mode de polarisation utilisé.

Comme le montre la FIGURE 4-2c), la tension de claquage varie en fonction de la position de la pointe à la surface de l'oxyde (de 2,6 à 6,6 V). Seules une dizaine de mesures sont présentées pour plus de clarté. Pour la vingtaine de mesures effectuées, la tension de claquage est en moyenne : $V_{HB} = -5 \pm 0,4$ V. Nous attribuons cette dispersion à l'inhomogénéité de la composition chimique de l'oxyde localement (joints de grains, défauts cristallins ...) ou à des variations d'épaisseur locales (joints de grains ...) qui pourraient expliquer une dispersion de résistance de l'oxyde. Comme la polarisation appliquée à la surface de l'échantillon est négative, les molécules d'eau de l'air ambiant ou de la couche de contamination de surface peuvent se dissocier et oxyder la surface de HfO₂ (oxydation anodique, voir paragraphe 2.3.3). Des variations dans l'ampleur de la barrière de potentiel créée par l'oxydation anodique peuvent également expliquer la dispersion de la tension de déclenchement.

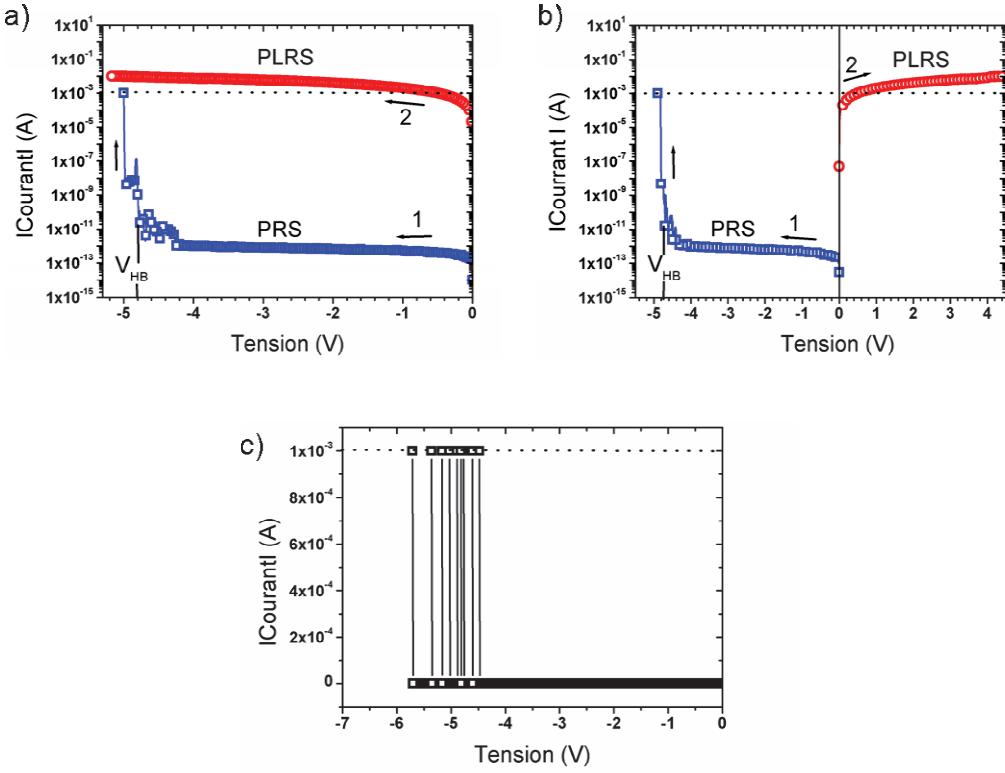


FIGURE 4-2 : Caractéristiques I - V de l'empilement TiN/HfO₂/Au (micro-pointe). a) Première rampe $V < 0$ et seconde rampe $V < 0$; b) Première rampe $V < 0$ et seconde rampe $V > 0$; c) Comparaisons des seuils des premières rampes en tension.

Nous avons donc mesuré les caractéristiques I - V de l'empilement TiN/HfO₂. Une pointe dorée a été utilisée comme électrode supérieure et le protocole de mesures électriques a été défini. En utilisant une tension négative et un courant limite de 1 mA, nous obtenons un claquage diélectrique irréversible. Nous attendons une dégradation amplifiée de l'oxyde comparé à un claquage partiellement réversible. Les mesures physico-chimiques localisées sur des régions conductrices PLRS sont facilitées. Le repérage de la région d'intérêt est essentiel pour réaliser les mesures XPS et TEM. Dans la suite, nous décrivons un protocole de préparation d'échantillon adapté.

4.2.3 Préparation d'échantillon

Les mesures XPS et TEM nécessitent le repérage préalable des régions conductrices localisées, nous expliquons pourquoi et nous mettons en place un protocole de mesures électriques adapté.

Le claquage diélectrique irréversible d'oxyde d'hafnium a largement été étudié pour la fiabilité des dispositifs CMOS. Les mesures CAFM montrent que les régions conductrices sont localisées (voir l'article pionnier de Porti, *et al.* [77]). De ce fait, les mesures physico-chimiques demandent une localisation préalable de la région d'intérêt. En XPS, la sonde utilisée est de l'ordre de 1 mm^2 (source de laboratoire) à $0,01 \text{ mm}^2$ (rayonnement synchrotron). Son placement est fait à l'œil nu. Le protocole utilisé s'appuie sur la génération d'un grand nombre de zones conductrices, comme mentionné dans le chapitre précédent. En TEM, la préparation de la lame nécessite un repérage préalable de la région d'intérêt à l'échelle nanométrique. L'échantillon est une coupe de l'empilement, aminci en dessous de 100 nm. Comme expliqué plus loin, dans la sous-section 4.4.1, nous utilisons la SSRM pour réaliser des cartographies de résistances. Le lieu de la mesure SSRM est déterminé en utilisant un microscope optique. En effet, en raison de l'amplitude du balayage de surface limité à une dizaine de μm , la pointe AFM doit être placée à proximité de la région d'intérêt.

Pour faciliter le repérage, nous générerons un nombre important de régions conductrices ($\sim 9 \times 10^5$) dans une région localisable en XPS et en SSRM ($5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$). Le pas utilisé est de $20 \mu\text{m}$ dans les directions x et y situées dans le plan de la surface de l'échantillon. Nous utilisons la carte à pointes dorées utilisée pour la caractérisation électrique de l'oxyde dans le paragraphe précédent (4.2.1). Nous adressons toutes les pointes (32 au total) avec une tension constante. La tension de claquage irréversible V_{HB} varie de 2,6 V à 6,6 V en fonction de la position de la pointe à la surface de l'oxyde (sous-section 4.2.2). Nous appliquons une tension supérieure pour assurer la commutation électrique de toutes les régions polarisées. Les pointes conductrices sont polarisées à -8 V , l'électrode de TiN est connectée à la masse. Le courant limite est fixé à 1 mA par pointe. L'échantillon commuté électriquement, noté PLRS dans la suite, correspond donc à un ensemble de régions PLRS dans une matrice PRS.

Dans les parties 4.3 et 4.4, des mesures de spectroscopie de photoélectrons et de microscopie électronique en transmission sont réalisées sur l'échantillon commuté (noté PLRS) et sur l'échantillon de référence (noté PRS).

4.3 Caractérisation par spectroscopie de photoélectrons

Des mesures XPS sont mises en œuvre sur les échantillons PRS et PLRS afin d'étudier l'évolution de la composition chimique et de la structure électronique de l'empilement TiN/HfO₂. La composition de HfO₂ et de l'électrode inférieure de TiN est discutée. Nous utilisons d'abord une source de rayons X de laboratoire et ensuite le rayonnement synchrotron.

4.3.1 Source de laboratoire

Dans un premier temps, nous étudions l'évolution chimique et électronique de l'empilement TiN/HfO₂ avec une source de rayons X de laboratoire.

Les échantillons PRS et PLRS sont fixés sur le même porte échantillon avec de la laque d'argent. Les conditions expérimentales sont décrites dans la sous-section 4.1.2. La profondeur analysée avoisine 6 nm. La résolution totale en énergie est de 700 meV. Les énergies de liaisons sont mesurées relativement à la position du niveau de Fermi de l'argent, avec une incertitude de +/- 0,1 eV. L'effet de charge est corrigé en repositionnant le spectre de la raie C 1s du carbone à sa position de référence ($E_L = 284,8$ eV [56]) et en appliquant le même décalage sur les autres raies.

Pour les échantillons PRS et PLRS, les rapports O/Hf sont similaires. Pour l'échantillon PRS, $O/Hf = 2,8 +/- 2,3$; pour la région PLRS, $O/Hf = 2,7 +/- 2,1$. La forme des spectres haute résolution Hf 4f et O 1s est identique. Nous n'avons pas détecté d'évolution des états de liaison Hf-O. En conclusion, nous ne mesurons pas de modification de l'environnement chimique des atomes. La position de ces spectres de photoémission est légèrement décalée vers les hautes énergies de liaisons (déplacement des raies O 1s et Hf 4f de + 0,06 eV et + 0,08 eV respectivement). Cependant, comme le déplacement est compris dans la gamme d'erreur +/- 0,1 eV, nous ne pouvons pas tirer de conclusions sur l'évolution de la structure de bandes.

Comme dans le cas du NiO, une étude est menée avec le rayonnement synchrotron, afin d'augmenter la sensibilité et la résolution énergétique de la mesure.

4.3.2 Rayonnement synchrotron

Dans cette sous-section, l'évolution chimique et électronique de l'empilement TiN/HfO₂ est étudiée par XPS haute énergie (rayonnement synchrotron).

Les résultats présentés ici ont été obtenus sur la ligne Id16 de l'ESRF. La mise en oeuvre des mesures et l'analyse des résultats ont été réalisées avec la collaboration du laboratoire TASC (Advanced Technology and nanoSCience) de Trieste. Les échantillons PRS et PLRS ainsi qu'une feuille d'or, utilisée pour l'étalonnage des énergies de liaisons, sont fixés sur le même porte échantillon avec de la laque d'argent. Ils sont analysés avec un spot de rayons X elliptique (100 µm x 300 µm). L'énergie des photons X est réglée à 8,8 keV pour analyser l'interface TiN/HfO₂. Le libre parcours moyen des photoélectrons Hf 4f dans

HfO_2 est estimé à 9 nm avec l'équation de Tanuma [74]. En utilisant un angle de collection normal à la surface des échantillons, la profondeur analysée est estimée à 27 nm. La résolution totale en énergie est de 350 meV. Les spectres des raies C 1s n'ont pas été mesurés du fait d'un temps d'accès très limité à la ligne. L'effet de charge n'est donc pas corrigé. Il est supposé constant pour les deux échantillons mesurés. Les énergies de liaisons sont mesurées par rapport au niveau de Fermi d'une feuille d'or avec une incertitude de $+/- 0,04$ eV. Nous nous intéressons plus particulièrement à l'étude des états de liaison et de la structure de bandes de l'empilement TiN/HfO_2 . Dans les paragraphes suivants, la position et la forme des spectres de photoémission $\text{Hf} 4f$, $\text{O} 1s$ et $\text{Ti} 2p$ sont détaillées. La migration de matériaux métalliques en provenance des électrodes (pointe dorée et TiN) est considérée.

Dans un premier temps, nous analysons l'évolution de la composition chimique de HfO_2 . La FIGURE 4-3 compare les spectres de survol des échantillons PRS et PLRS. Les niveaux électroniques sont indexés avec la référence [56]. Les raies principales de l'oxyde d'hafnium $\text{Hf} 4f$ (~ 17 - 19 eV) et $\text{O} 1s$ (~ 532 eV) sont présentes. L'éventuelle migration du revêtement doré composant la pointe (électrode supérieure) est étudiée. Le doublet $\text{Au} 4f$ de l'or à 88-84 eV n'est pas détecté. Ainsi, soit l'or n'a pas migré dans HfO_2 , soit il a diffusé en très faible quantité ($< 1\%$ at.). A ce stade de l'analyse, nous ne pouvons pas conclure sur ce point. La présence de la raie $\text{Ti} 2p$ (~ 456 eV) confirme que la mesure synchrotron s'effectue en profondeur, et permet d'atteindre l'interface TiN/HfO_2 .

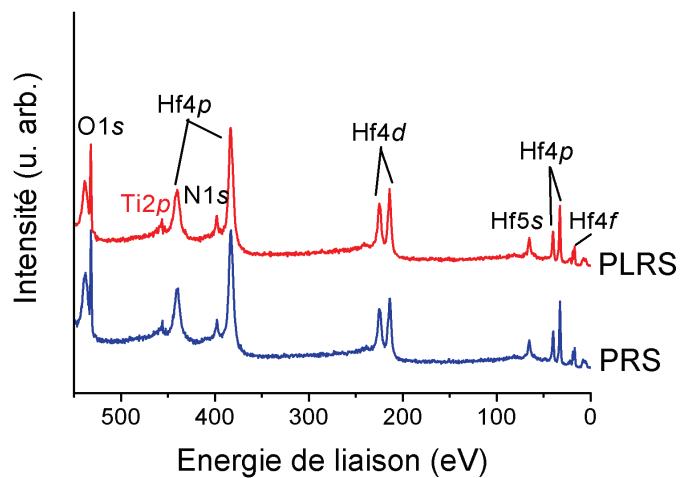


FIGURE 4-3 : Spectres de photoélectrons de survol mesurés sur les échantillons PRS et PLRS

Pour affiner l'analyse de la composition chimique, nous analysons l'évolution des spectres de niveaux de cœur de HfO_2 . La FIGURE 4-4 compare les formes et positions des spectres haute résolution des raies les plus intenses $\text{O } 1s$, $\text{Hf } 4f$ pour les échantillons PRS et PLRS. Les intensités sont normalisées par rapport au maximum des pics. Dans la FIGURE 4-4a) le spectre de photoélectrons $\text{Hf } 4f$ comporte deux pics à 19 et 17 eV ($4 f_{5/2}$ et $4 f_{7/2}$) représentatifs de la séparation en énergie de la bande $4 f$ à cause du couplage spin orbite. Dans la FIGURE 4-4b), le spectre de photoélectrons $\text{O } 1s$ à 532 eV est caractérisé par une seule composante. En effet, en travaillant à 8,8 keV, nous nous affranchissons de la contribution de la contamination oxygénée présente à la surface de l'oxyde. Pour l'échantillon PLRS, nous identifions de nouveau un déplacement des niveaux électroniques de cœur $\text{Hf } 4f$ et $\text{O } 1s$ de l'oxyde d'hafnium vers les hautes énergies de liaison.

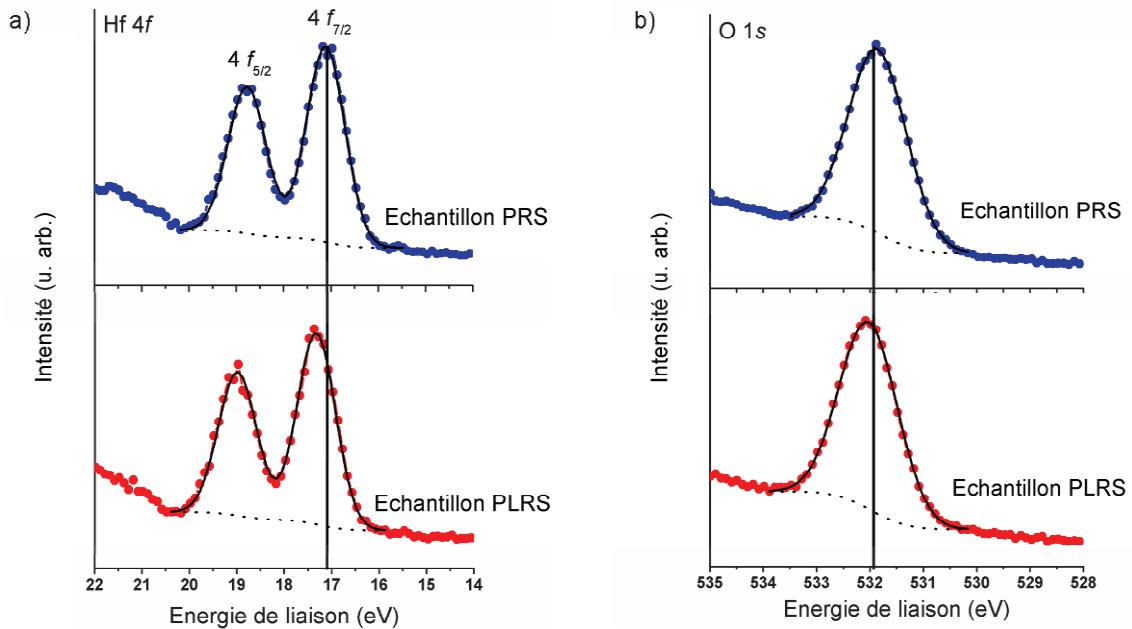


FIGURE 4-4 : Comparaison des spectres de photoémission électronique des niveaux de cœur de l'oxyde d'hafnium pour les échantillons PRS et PLRS. a) $\text{Hf } 4f$; b) $\text{O } 1s$. Les symboles représentent les données expérimentales. En noir, les composantes mathématiques et le bruit de fond utilisés pour modéliser le signal électronique des niveaux de cœur.

Pour quantifier le décalage en énergie, les raies $\text{Hf } 4f$ et $\text{O } 1s$ sont modélisées avec des composantes mathématiques, après retrait du bruit de fond de Shirley [78]. Nous utilisons des fonctions Gaussienne-Lorentzienne (GL).

Le rapport GL et la largeur à mi-hauteur (FWHM, pour Full Width at Half Maximum) sont libres et ajustés automatiquement par le logiciel (XPS Peak 4.1). Au niveau de la raie Hf 4f, la séparation en énergie (1,66 eV) et le rapport de l'aire des pics (3:4) 4 f_{5/2} et 4 f_{7/2} sont fixés [96]. La raie O 1s est symétrique, une seule composante mathématique est utilisée. Les propriétés des composantes utilisées pour la modélisation sont résumées dans le tableau TABLEAU 4-2. Dans l'échantillon PLRS, la composante Hf 4f se positionne à 17,32 eV contre 17,11 eV dans l'échantillon PRS. La composante O 1s se positionne à 532,02 eV dans l'échantillon PLRS contre 531,85 eV dans l'échantillon PRS. Ces décalages sont significatifs si l'on tient compte de l'incertitude sur le positionnement en énergie estimée à +/- 0,04 eV. Ainsi, l'amplitude du décalage des raies Hf 4f et O 1s vers les hautes énergies de liaison dans l'échantillon PLRS est estimée à 0,21 eV et 0,17 eV respectivement. Le sens et l'importance des déplacements des niveaux électroniques de cœur de HfO₂ sont similaires. Ce phénomène est observé pour des oxydes d'hafnium déficients en oxygène [97-98] et également pour d'autres oxydes tels que l'oxyde de nickel [86-88] et l'oxyde de zinc [99]. Pour HfO₂, Cho *et al.* [97] expliquent ce phénomène par la formation d'états électroniques occupés dans le gap. Le glissement des bandes électroniques rapprochent le niveau de Fermi de la bande de conduction, comme dans le cas du dopage n des semi-conducteurs (blocage du niveau de Fermi). Cette interprétation peut effectivement expliquer l'augmentation des énergies de liaison mesurées dans cette étude, car elles sont référencées par rapport au niveau de Fermi.

Les simulations *ab-initio* confirment cette hypothèse. Elles montrent en effet que la création de lacunes d'oxygène entraîne la présence d'états électroniques occupés dans la bande interdite de HfO₂ [100]. Si la quantité de lacunes d'oxygène considérée est importante, les états d'énergie se multiplient et forment une bande de conduction [101]. Par conséquent, l'accumulation de défauts d'oxygène peut constituer un chemin de fuite pour le courant. Les états électroniques occupés peuvent provenir de la réduction totale ou partielle des atomes de Hf²⁺ voisins de l'atome d'oxygène manquant ou du piégeage des charges électroniques au niveau de la lacune. En conclusion, les mesures XPS suggèrent une évolution de la structure de bandes dans l'échantillon PLRS due à la formation de régions déficientes en oxygène dans HfO₂. Cependant, nous ne pouvons pas exclure une inter-diffusion du matériau des électrodes (TiN ou Au). Ces atomes métalliques pourraient aussi produire des états électroniques occupés dans la bande interdite, et un glissement de la structure de bandes.

Propriétés des composantes mathématiques				
	Position (eV)		FWHM (eV)	
	Hf 4f	O 1s	Hf 4f	O 1s
PRS	17,11	531,85	0,95	1,27
PLRS	17,32	532,02	0,95	1,27

TABLEAU 4-2 : Caractéristiques principales des composantes mathématiques utilisées pour modéliser les spectres de photoémission Hf 4f et O 1s de l'oxyde d'hafnium.

Pour affiner l'analyse chimique, nous discutons l'évolution de l'environnement chimique des atomes d'hafnium. L'évolution de la structure de bandes suggère une modification de la composition chimique de HfO₂ dans les régions PLRS (déplétion en oxygène, inter-diffusion des électrodes métalliques : Au, TiN). Un déplacement chimique ou un élargissement de la raie Hf 4f est attendu, en raison de la modification locale des états de liaison Hf-O. Cependant, nous n'observons pas de modification de la forme de la raie Hf 4f. Dans le TABLEAU 4-2, la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la composante utilisée pour modéliser le spectre photoélectronique Hf 4f est identique pour les échantillons PRS et PLRS. Il faut considérer que, pour l'analyse chimique, la sensibilité de la mesure avoisine 1% at. de la matrice. L'échantillon PLRS est constitué de régions conductrices localisées dans une matrice de matériau isolant (état initial PRS). Ainsi, le volume de HfO₂ dont la composition chimique évolue représente probablement moins de 1% at. de la région analysée. Ainsi, nous ne mesurons pas directement la modification de l'environnement chimique. En revanche, une modification de la structure électronique, qui témoigne de la modification chimique, est détectée. Notre hypothèse est que les régions commutées sont en contact avec les régions non commutées. La structure de bandes de toute la région est affectée (alignement des potentiels chimiques).

A présent, nous étudions la composition de l'électrode de titane nitruré. Si une déplétion d'oxygène se crée dans HfO₂, des liaisons Hf-O sont rompues. Nous avons appliqué une polarité négative à la surface de l'oxyde, ce qui suggère un déplacement des atomes O²⁻ vers l'électrode de TiN. L'oxydation spontanée de TiN à l'air [93] suppose qu'un composé TiON peut se former si des atomes d'oxygène sont injectés. Nous étudions donc la forme de la raie Ti 2p pour mettre en évidence d'éventuels états de liaison Ti-O. La FIGURE 4-5 compare les spectres de photoélectrons Ti 2p des échantillons PRS (a) et PLRS (b). Le spectre de référence, noté PRS, est mesuré avec une source de laboratoire après abrasion partielle de HfO₂. Le spectre noté PLRS est mesuré avec la source synchrotron. Tous deux sont présentés après soustraction du background. Le

spectre PLRS est normalisé par rapport au pic le plus intense du spectre PRS. Dans l'état de référence (a), le pic comporte deux composantes principales associées aux photoélectrons $2 p_{1/2}$ (463 eV) et $2 p_{3/2}$ (457 eV) [56]. L'absence de la composante Ti-O à 459,1 eV [102] indique que TiN n'est pas oxydé initialement. Dans l'échantillon PLRS (b), la forme du spectre de photoélectrons est similaire. Nous ne mesurons pas de nouveaux états de liaison de type Ti-O, tout juste une légère modification de la forme de la raie qui pourrait faire penser à une oxydation partielle du titane. Cependant, il est difficile de conclure car comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe précédent, la composition chimique a probablement évolué localement, en deçà de la limite de détection des mesures XPS (< 1% at.).

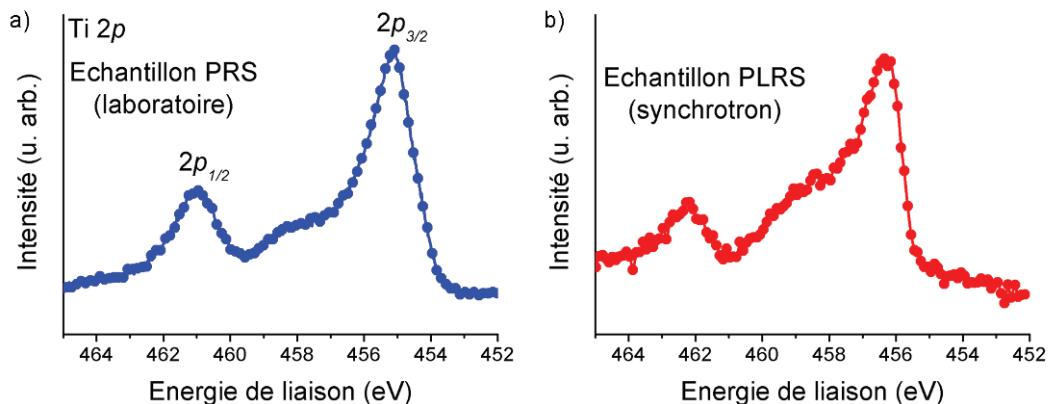


FIGURE 4-5 : Comparaison des spectres photoélectroniques Ti 2p pour les échantillons PRS (a) et PLRS (b). Le décalage en énergie de liaison provient d'une correction de l'effet de charge faite uniquement en XPS de laboratoire.

Nous avons comparé la composition chimique et la structure électronique de l'empilement TiN/HfO₂ avant et après commutation électrique. Les analyses de spectroscopie de photoélectrons avec une source de laboratoire n'étaient pas concluantes. Le rayonnement synchrotron a mis en évidence le déplacement de la structure de bandes de HfO₂ dans l'état PLRS. Il témoigne de manière indirecte de la modification chimique des régions conductrices. Deux hypothèses peuvent expliquer ce phénomène : la formation de régions localisées déficientes en oxygène dans HfO₂ ou bien la diffusion localisée d'atomes métalliques en provenance des électrodes. Pour vérifier ces hypothèses, nous avons analysé l'évolution de l'environnement chimique des atomes de titane et d'hafnium. Nous n'avons pas mesuré de modification des états de liaison Hf-O et Ti-N. La sensibilité chimique des mesures XPS ne permet pas de préciser la nature chimique des régions PLRS.

Une analyse localisée des régions PLRS est nécessaire pour approfondir la compréhension des modifications chimiques de l'empilement TiN/HfO₂. Des analyses chimiques par microscopie électronique en transmission ont été mises œuvre.

4.4 Caractérisation par microscopie électronique en transmission

A présent, nous utilisons le TEM pour comparer les changements de morphologie et de composition chimique d'une région de référence PRS et d'une région conductrice PLRS à l'échelle nanométrique. Ces deux régions voisines sont contenues dans une même lame TEM. D'abord, un protocole de préparation d'échantillon et d'observation adapté est présenté. Ensuite, la morphologie et la composition chimique des régions PLRS et PRS sont comparées. Les deux régions sont imagées dans le mode HR-TEM. La composition chimique est mesurée en EELS et en EDX. En particulier, nous nous intéressons à la répartition des atomes d'oxygène contenus dans HfO₂. La diffusion des matériaux métalliques des électrodes supérieure (micro-pointe) et inférieure (TiN) est aussi étudiée.

4.4.1 Protocole

Les mesures TEM nécessitent un échantillon transparent aux électrons. En général, l'épaisseur de la lame TEM avoisine 100 nm. Il est donc nécessaire de repérer la région PLRS à l'échelle nanométrique. Nous présentons un protocole de préparation d'échantillon adapté. Le protocole d'observation TEM est également décrit.

Les mesures SSRM de topographie/résistance de HfO₂ sont utilisées pour repérer une région PLRS, préalablement à la préparation de la lame TEM. Le protocole de préparation d'échantillon est le suivant :

1 - Tests électriques : Un échantillon PLRS est préparé en suivant le protocole de mesures électriques décrit précédemment (paragraphe 4.2.3). L'échantillon dans lequel la lame TEM est prélevée est donc équivalent à l'échantillon étudié en XPS.

2 - SSRM : L'échantillon PLRS contenant les régions conductrices et un échantillon de référence PRS, qui n'a pas été polarisé, sont placés dans la chambre AFM sous atmosphère sèche d'azote. Au préalable, ils ont été chauffés une nuit à 120 °C dans une atmosphère d'azote. Ces précautions nous

permettent de limiter les effets de la dissociation de molécules d'eau (couche de contamination de surface, humidité) dans le champ électrique de la pointe AFM (chapitre 2, paragraphe 2.3.3). L'électrode inférieure de TiN est connectée électriquement au bâti AFM avec de la laque d'argent. La localisation des régions conductrices à l'échelle nanométrique s'effectue avec des cartographies de la topographie et de la résistance de HfO_2 . Une pointe AFM en silicium recouvert d'un dépôt de diamant conducteur balaye la surface de l'échantillon dans le mode contact. La force d'appui avoisine quelques dizaines de microNewton. Une polarisation de LECTURE ($+1\text{ V}$) est appliquée sur l'électrode inférieure. La pointe est à la masse. L'échantillon de référence nous permet de vérifier l'absence de modification de la résistance (pertinence de la tension de lecture, absence d'injection de charges OH^-) et de la morphologie de HfO_2 (oxydation anodique) lors de l'analyse SSRM.

La FIGURE 4-6 présente l'image de la topographie de la surface et la cartographie de résistance de HfO_2 pour l'échantillon PRS. Sur la cartographie de résistance (à droite), le contraste blanc indique que la résistance mesurée atteint $10^{10}\text{ }\Omega$ sur toute la surface balayée. Cette valeur de la résistance correspond à une intensité de courant de 10^{10} A (limite de détection en courant du module SSRM). La couche d'oxyde d'hafnium est isolante, comme attendu. La polarisation appliquée ne modifie pas l'état de la couche de HfO_2 . Sur l'image de la topographie de surface de HfO_2 (à gauche), l'homogénéité du contraste montre que la rugosité mesurée est faible. L'amplitude pic/vallée est autour de 2 nm. Par conséquent, la tension de LECTURE choisie ne modifie pas la résistance et la morphologie de l'oxyde. Cela confirme que le protocole de mesure limite les effets de l'environnement. Les propriétés intrinsèques de l'oxyde sont mesurées.

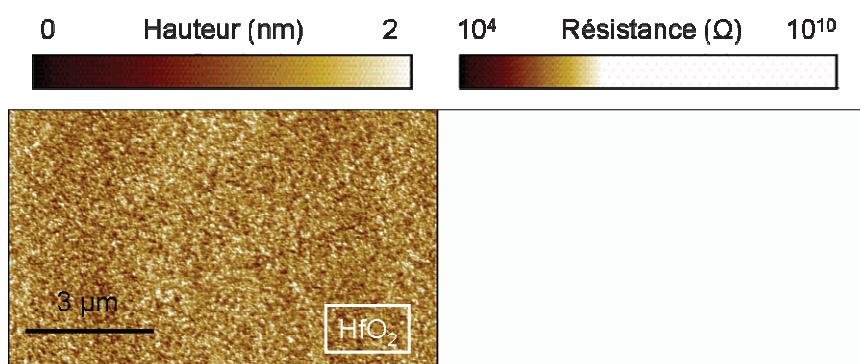


FIGURE 4-6 : Images vue de dessus de l'empilement TiN/ HfO_2 dans l'état PRS. Mesures SSRM : images de la topographie de la surface (à gauche) et cartographie de la résistance (à droite) de HfO_2 .

La FIGURE 4-7 présente l'image de la topographie de la surface et la cartographie de résistance de HfO_2 pour l'échantillon contenant les régions PLRS. Pour rappel, cet échantillon comporte des régions localisées conductrices (PLRS) dans une matrice isolante (PRS). Sur la cartographie de résistance (à droite), un contraste sombre localisé indique l'existence d'une région de faible résistance ($10^5 \Omega$). Cette région quasiment circulaire correspond probablement à une région conductrice. Une seule région conductrice d'environ 200 nm de diamètre s'est formée. Sa taille est inférieure à la surface de contact microscopique HfO_2/Au ($\sim 1000 \mu\text{m}^2$). Comme attendu, la région PLRS est localisée et sa dimension latérale est plus importante que ce qui est supposé pour un FORMING (dix à vingt nm) [41-43]. Sur l'image de la topographie (à gauche), une déformation circulaire localisée apparaît. Sa position, sa taille et sa forme coïncident avec la région de faible résistance. La déformation mesure 200 nm dans la direction horizontale et 12 nm de hauteur. Toutefois, nous ne pouvons pas déterminer avec certitude s'il s'agit d'une déformation réelle de la couche de HfO_2 ou s'il s'agit d'un artefact de mesure. Des charges piégées peuvent créer un potentiel attractif sous la pointe. Pour maintenir la force d'appui de la pointe constante, la boucle de rétroaction remonte alors la pointe ce qui peut produire artificiellement un contraste de topographie. La FIGURE 4-7b) présente une image SEM en électrons secondaires de la région PLRS vue de dessus. Les électrons du faisceau électronique arrachent les électrons faiblement liés de l'échantillon. Ces électrons, dit secondaires, possèdent une faible énergie ($\sim 50 \text{ eV}$) et sont donc émis par l'extrême surface de l'échantillon. La quantité d'électrons secondaires varie avec le potentiel et la topographie de la surface. La région conductrice (PLRS) imagée par SSRM correspond au contraste noir. La matrice HfO_2 isolante correspond au contraste gris. La variation de contraste est donc associée à une modification de topographie ou du piégeage de charges.

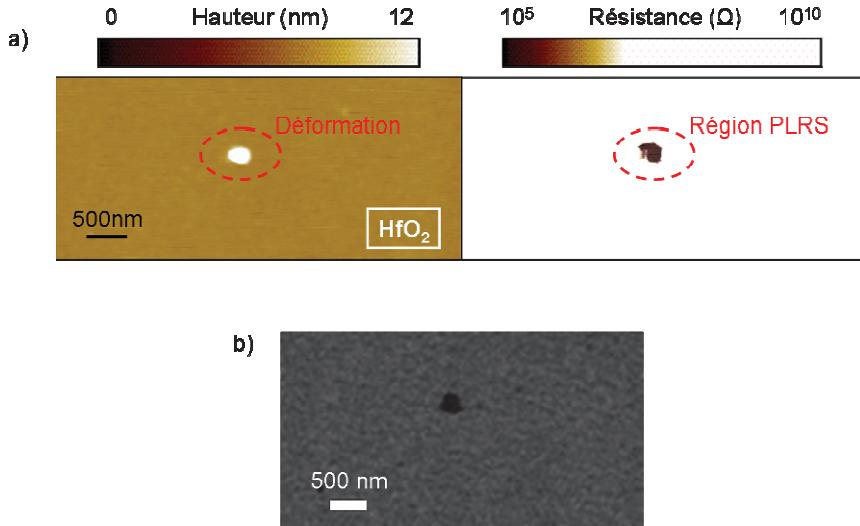


FIGURE 4-7 : Images d'une région PLRS de l'empilement TiN/HfO₂ (vues de dessus). a) Mesures SSRM : cartographie de la topographie de la surface et de la résistance de HfO₂. b) Image SEM (électrons secondaires).

Le repérage de la région PLRS à l'échelle nanométrique permet de prélever une coupe observable en TEM.

3 - FIB-SEM : La préparation de la lame TEM s'effectue avec le FIB (voir chapitre 2, paragraphe 2.5). Des dépôts protecteurs de SiOCH et Pt sont déposés *in-situ* à la surface de l'oxyde sous faisceau d'ions (Ga⁺, 30 keV). Ensuite, la région conductrice est prélevée et amincie jusqu'à 90 nm par abrasion ionique (Ga⁺, 5 keV) pour être observable au microscope électronique en transmission. La préparation d'échantillon au FIB est particulièrement délicate. En effet, une fois les revêtements protecteurs déposés à la surface de l'échantillon, la région d'intérêt est difficile à localiser. Lors de l'amincissement, l'abrasion s'effectue « à l'aveugle ». Des variations de contrastes (peu marquées) au niveau du défaut servent de repère.

4 - TEM : Nous comparons les régions de référence PRS et conductrice PLRS contenues dans la lame TEM. Nous effectuons des mesures de la morphologie (imagerie HR-TEM) et de la composition chimique (EF-TEM et STEM-EDX) des couches. La répartition des atomes d'oxygène et l'inter-diffusion des éléments contenus dans les électrodes métalliques (TiN, Au) sont étudiés en détail.

Les protocoles de préparation d'échantillon et d'observation TEM ont été décrits. A présent, nous comparons les mesures TEM d'une région isolante et d'une région conductrice contenues dans la même lame.

4.4.2 Observations

Nous comparons la morphologie (HR-TEM) et la composition chimique (EF-TEM, STEM-EDX) de l'empilement TiN/HfO₂ dans la région PLRS et la matrice PRS environnante.

Les mesures chimiques EELS ont une bonne sensibilité chimique aux éléments légers (Z faible) et une bonne résolution spatiale. Cependant les éléments lourds (Z important) sont moins bien détectés, car l'intensité des raies caractéristiques des pertes d'énergies sont faibles. Dans ce cas, les mesures EDX, permettent de compléter l'analyse EELS (paragraphe 2.4.5). Dans la suite, nous cartographions la répartition des atomes d'oxygène ($Z = 8$) et d'azote ($Z = 7$) avec des mesures EELS. Nous utilisons le mode TEM en énergie filtrée (EF-TEM). La présence d'atomes d'or ($Z = 79$) potentiellement transférés par la micro-pointe (électrode supérieure polarisée) et de titane ($Z = 22$) est recherchée par STEM-EDX.

Les mesures sont effectuées avec le microscope JEM 2010-FEF de JEOL opéré à 200 kV (courant d'émission électronique $\sim 90 \mu\text{A}$). Les images HR-TEM sont obtenues en collectant les électrons diffusés de manière élastique par l'échantillon à travers une fente d'ouverture égale à 10 eV. Pour les mesures chimiques EF-TEM et STEM-EDX, la sensibilité chimique varie entre 0.1 % et 1 % at. de la matrice. Les mesures sont localisées à l'échelle atomique (EF-TEM : $< 1 \text{ nm}$; STEM-EDX : 1 nm). Dans le mode EF-TEM, les électrons du faisceau incident diffusés par l'échantillon sont dispersés en fonction de leur perte d'énergie. Les pertes d'énergie caractéristiques d'un élément sont sélectionnées avec une fente d'ouverture égale à 20 eV pour former les cartographies élémentaires, comme nous l'avons décrit dans le paragraphe 2.4.6.

Dans un premier temps, nous analysons la morphologie de l'empilement TiN/HfO₂ et la répartition des atomes d'oxygène. La FIGURE 4-8 présente les images HR-TEM (à gauche) et les cartographies élémentaires d'oxygène EF-TEM (à droite) des régions PRS (a) et PLRS (b). La région PRS sert de référence. L'échantillon est éclairé par le faisceau électronique pendant 30 s. Pour les cartographies élémentaires d'oxygène nous analysons le seuil O-K (532 eV).

Nous commençons par commenter les résultats obtenus pour la région de référence (FIGURE 4-8a). Sur l'image HR-TEM, les couches de l'empilement sont clairement identifiées grâce au contraste de numéro atomique. Dans cette image en champ clair, les éléments légers et lourds apparaissent avec un contraste clair et sombre respectivement. L'épaisseur de chaque couche est régulière. La cartographie d'oxygène confirme la répartition homogène des atomes d'oxygène dans les couches SiO_2 , HfO_2 et le dépôt protecteur de SiOCH comme attendu (contraste bleu). Nous n'avons pas détecté d'atomes d'oxygène dans l'électrode inférieure de TiN , en dépit de son affinité avec l'oxygène [93], ce qui confirme l'efficacité du nettoyage HF avant le dépôt de l'hafnium.

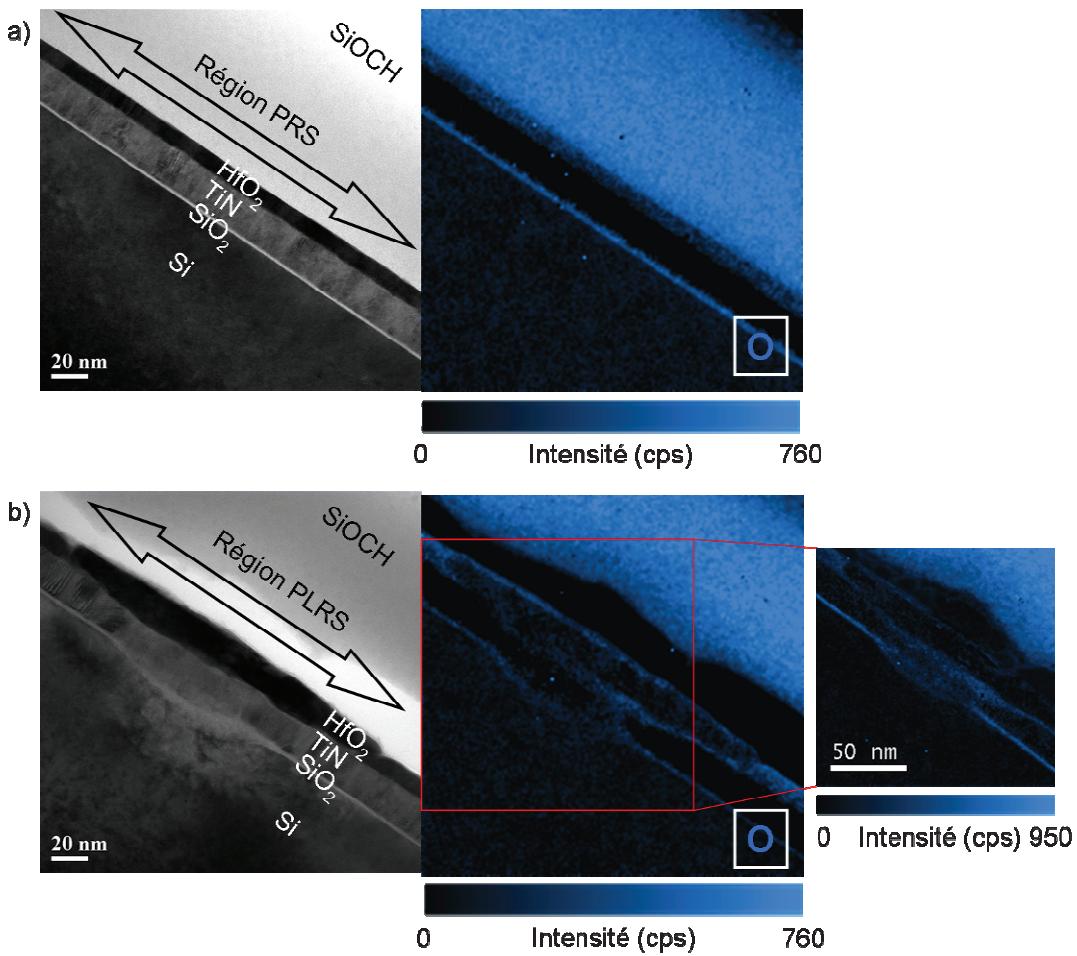


FIGURE 4-8 : Images HR-TEM (à gauche) et cartographies d'oxygène correspondante (à droite) pour l'empilement TiN/HfO_2 vu en coupe. Deux régions ont été analysées sur la même lame TEM. a) Région PRS. b) Région PLRS.

Nous analysons ensuite la structure et la composition chimique de la région PLRS (FIGURE 4-8b). L'image HR-TEM montre que la couche de HfO_2 est déformée. L'épaisseur de HfO_2 a doublé et la déformation s'étend sur environ 200 nm. La dimension latérale du défaut de topographie mesuré en TEM s'accorde avec la mesure SSRM de topographie (FIGURE 4-7). Comme les dimensions latérales de la région conductrice et la modification de topographie mesurée en SSRM sont similaires, nous pouvons considérer que cette couche de HfO_2 déformée constitue le chemin de fuite du courant. Les dommages s'étendent également aux couches inférieures. Dans l'axe de la couche de HfO_2 conductrice, l'électrode de TiN et le substrat Si/SiO_2 sont déformés. La couche d'oxyde natif de SiO_2 est plus épaisse. La cartographie d'oxygène indique que la distribution des atomes d'oxygène est modifiée dans la région PLRS. La couche de HfO_2 déformée apparaît avec un contraste sombre, qui correspond à une déplétion d'oxygène importante. Une fine couche d'oxygène apparaît à la surface supérieure de la déplétion en oxygène. Cette couche d'oxyde s'est probablement formée suite à l'exposition de l'échantillon à l'air, avant le prélèvement FIB. Une autre hypothèse possible est l'oxydation anodique de la surface de HfO_2 , par dissociation des molécules d'eau de l'environnement, lors de la commutation électrique (chapitre 2, paragraphe 2.3.3). En effet, les mesures électriques sont effectuées sous air et nous avons utilisé une tension négative sur le dessus de l'échantillon pour déclencher le changement de résistance (sous-section 4.2.3). Le contraste noir entre la couche de HfO_2 et le dépôt SiOCH marque probablement la présence d'une couche épaisse de carbone à la surface de l'échantillon. Le craquage de la contamination organique sous le faisceau d'électron SEM (FIGURE 4-7) peut l'expliquer.

L'image encadrée est un agrandissement de la région PLRS. En diminuant le champ de vue, nous concentrons le faisceau d'électrons. La quantité d'électrons diffusés augmente en chaque point de l'image. La détection de faibles quantités d'atomes est améliorée, comparée à un champ de vue plus large. La présence d'oxygène est détectée (contraste bleu) dans l'électrode de titane nitruré et dans le substrat de silicium, dans l'axe de la région de HfO_2 déficiente en oxygène. Ces observations suggèrent l'oxydation de l'électrode inférieure de TiN et la formation d'un composé TiON d'une part, et l'oxydation du substrat Si à l'interface Si/SiO_2 . L'électrode de TiN agit à la fois comme une couche tampon et une couche perméable aux atomes d'oxygène.

La présence d'atomes d'oxygène dans les couches sous-jacentes à HfO_2 est expliquée par deux contributions. D'abord, une partie de ces atomes proviennent probablement de HfO_2 . Premièrement, la déplétion en oxygène suggère la rupture des liaisons $\text{Hf}-\text{O}$ et le déplacement des ions O^{2-} . Comme nous avons appliqué une polarisation négative sur le dessus de la couche de HfO_2 , les ions O^{2-} se sont déplacés vers le bas de l'empilement. Deuxièmement, l'augmentation locale de la température assiste probablement le déplacement des atomes d'oxygène. En effet, la forte densité de courant qui traverse la région

PLRS (1 mA pour une section d'environ $0,03 \mu\text{m}^2$) provoque la dissipation d'énergie par effet Joule, qui peut favoriser les diffusions atomiques. Ensuite, comme le changement de résistance s'est effectué sous air, nous ne pouvons pas exclure une contribution de la contamination oxygénée chargée présente en surface et qui pourrait migrer vers le bas de l'empilement. Si le champ électrique sous la pointe est suffisant, la dissociation de l'eau (couche de contamination de surface, humidité) se produit. Des espèces OH^- sont susceptibles de migrer à travers l'empilement sous l'effet de la polarisation négative appliquée à la surface de l'oxyde.

En conclusion, le claquage irréversible provoque de lourds dommages dans l'empilement TiN/HfO₂, comme attendu. La taille latérale de la région PLRS est dix fois plus importante que la taille latérale d'une région LRS produite par un claquage partiellement réversible. Ainsi, les modifications de la composition chimique et de la morphologie ont été mises en évidence. Sous l'effet du champ électrique, une forte déplétion en oxygène s'est formée dans HfO₂, ce qui suggère la cassure des liaisons Hf-O et le déplacement des atomes d'oxygène. L'importance de la déplétion implique la formation d'une phase d'oxyde d'hafnium fortement sous-stoéchiométrique ou d'une phase d'hafnium métallique. Par ailleurs, l'électrode inférieure s'oxyde aussi. Cette oxydation s'explique en partie par la migration des ions O²⁻ de l'oxyde d'hafnium, dont la surface est polarisée négativement, vers le bas de l'empilement.

Dans un deuxième temps, nous vérifions si le champ électrique de claquage provoque l'inter-diffusion des atomes des électrodes métalliques (Au, TiN) dans la couche de HfO₂.

La répartition des atomes d'azote dans la région PLRS, mesurée par EF-TEM, est présentée dans la FIGURE 4-9.

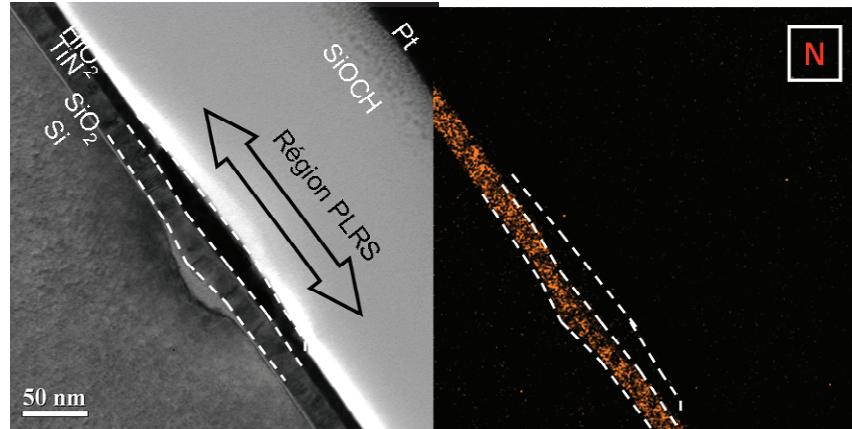


FIGURE 4-9 : Image HR-TEM (à gauche) et cartographie d'oxygène correspondante (à droite) pour la région PLRS de l'empilement TiN/HfO₂ vu en coupe.

Nous analysons le seuil N-K (401 eV) et le temps d'exposition de l'échantillon sous le faisceau électronique est de 30 s. Les atomes d'azote sont localisés uniquement dans la couche de TiN. Pour mesurer l'éventuelle présence de titane et d'or dans la couche de HfO₂, nous effectuons des mesures complémentaires en STEM-EDX. Dans ce cas, les analyses sont effectuées en balayant la surface de la lame avec le faisceau d'électrons et utilisant le détecteur de photons situé à proximité de l'échantillon. La FIGURE 4-10 présente des mesures EDX de quatre régions de la couche HfO₂ (une région PRS et trois régions PLRS). La composition chimique de la région PRS sert de référence. Le temps d'exposition de l'échantillon au faisceau focalisé est de 50 s par point analysé. Les spectres sont normalisés par rapport à la raie la plus intense. La position du faisceau focalisé lors de l'analyse est signalée sur l'image STEM en champ clair à titre indicatif. Les spectres sont indexés à partir de la référence [65].

La FIGURE 4-10a) présente la mesure EDX d'une région PRS de HfO₂ (spectre 1). Les raies d'émission X caractéristiques de l'hafnium sont présentes : Hf-M α_1 (1,6446 keV) ; Hf-L $\alpha_{1,2}$ (7,8990 keV ; 7,8446 keV) ; Hf-L $\beta_{1,2}$ (9,0227 keV ; 9,3473 keV). La raie d'émission caractéristique de l'oxygène O-K $\alpha_{1,2}$ est aussi identifiée (0,5249 keV). La détection des atomes d'oxygène et d'hafnium confirme le choix des paramètres de l'analyse. Aux énergies de rayons X importantes, les raies caractéristiques du cuivre K $\alpha_{1,2}$ (8,0478 keV ; 8,0278 keV) et K $\beta_{1,3}$ (8,9053 keV) se superposent aux raies Hf-L $\alpha_{1,2}$ et Hf-L $\beta_{1,2}$ de l'hafnium. En effet, la diffusion des électrons du faisceau incident par HfO₂ impacte le support en cuivre de la lame TEM. La FIGURE 4-10b) présente les mesures réalisées sur la région PLRS de HfO₂, déficiente en oxygène, (spectres 2,

3 et 4). La présence d'or dans la couche de HfO_2 est détectée. Sur les trois spectres, les raies d'émission X $\text{Au-M}\alpha_1$ (2,1229 keV) et $\text{Au-L}\alpha_{1,2}$ (9,7133 keV ; 9,6280 keV) sont clairement visibles. La quantification des atomes d'or est impossible ici, car le spectromètre n'est pas calibré pour la quantification élémentaire. En effet, au laboratoire, il est surtout utilisé pour identifier les éléments. A basse énergie, autour de 1,6 keV, les raies caractéristiques de l'hafnium et de l'or se superposent. Les raies d'émission X caractéristiques du titane $\text{Ti-K}\alpha_2$ (4,5049 keV) et $\text{Ti-K}\alpha_1$ (4,5108 keV) ne sont pas détectées.

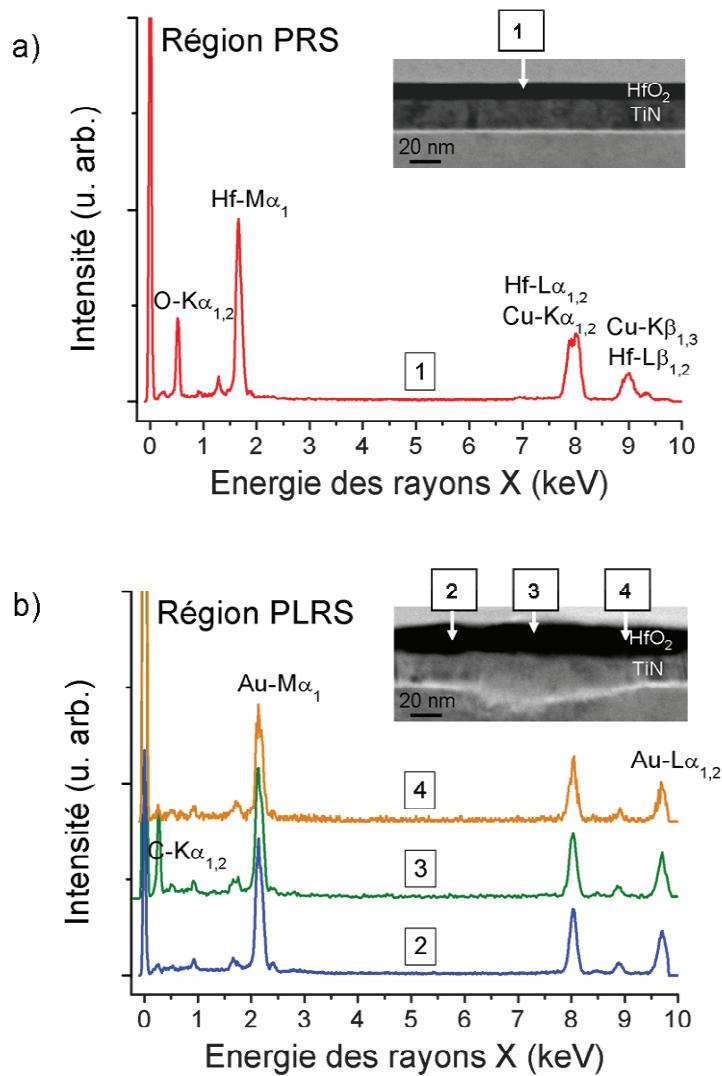


FIGURE 4-10 : Mesures EDX de deux régions de la couche de HfO_2 . a) Région PRS. b) Région PLRS. Image intégrée au graphique : image STEM (champ

clair) de l'empilement, les flèches numérotées indiquent la position du faisceau électronique lors de l'analyse EDX.

En conclusion, les mesures STEM-EDX mettent en évidence la présence d'atomes d'or dans la couche de HfO_2 polarisée. Le dépôt conducteur de la pointe microscopique a diffusé. L'or pourrait participer à la conduction dans l'état PLRS. Cependant, cela signifierait qu'une quantité importante d'or a diffusé dans la couche de HfO_2 . Nous ne pouvons pas quantifier cette diffusion, les mesures EDX réalisées sont qualitatives. Cependant l'absence du signal de l'or en XPS indique qu'il est présent en faible quantité (< 1 % at.). Nous ne détectons pas de diffusion de l'électrode inférieure en TiN dans l'oxyde d'hafnium (absence de titane sur les mesures STEM-EDX, absence d'azote sur les mesures EF-TEM).

4.5 Synthèse des résultats

Ainsi, nous avons comparé la structure et la composition chimique de l'empilement TiN/ HfO_2 pour une région de référence (PRS) et une région conductrice caractéristique d'un claquage diélectrique irréversible (PLRS). La section du chemin de conduction généré est une dizaine de fois plus large que la section d'un chemin de conduction généré par un claquage partiellement réversible. Les modifications chimiques et morphologiques sont importantes, donc facilement identifiables. La FIGURE 4-11 schématise le processus de claquage irréversible proposé. Initialement HfO_2 est dans l'état isolant PRS (a). Nous avons appliqué une tension négative sur le dessus de la couche de HfO_2 (b). Toutes les couches sont déformées, de HfO_2 jusqu'au substrat. La région conductrice est circulaire et localisée (200 nm de diamètre). Une forte déplétion en oxygène est observée dans HfO_2 , ce qui suggère que la région conductrice est constituée d'hafnium métallique ou d'un oxyde d'hafnium fortement sous-stoichiométrique. Dans ce dernier cas, la conduction s'opère probablement via une sous-bande de conduction liée à la présence de défauts. Par ailleurs, l'électrode inférieure de TiN est oxydée. Ainsi, le champ électrique négatif appliqué à la surface de HfO_2 provoque la cassure des liaisons Hf-O et le déplacement des atomes O^{2-} vers le bas de l'empilement. Les déplacements atomiques sont probablement aussi assistés par une augmentation locale de la température (dissipation d'énergie Joule). L'inter-diffusion de l'électrode supérieure (Au, micro-pointe) dans HfO_2 est mise en évidence. Nous n'observons pas de diffusion de l'électrode inférieure de TiN. La conduction s'effectue donc à travers la phase pauvre en oxygène et les atomes métalliques d'or (c). En résumé, le claquage irréversible de l'oxyde d'hafnium est associé à

une dégradation locale de HfO_2 . Trois types de dégradations sont observées : électrique (chute de la résistance), morphologique (déformation) et chimique (déplacements atomiques).

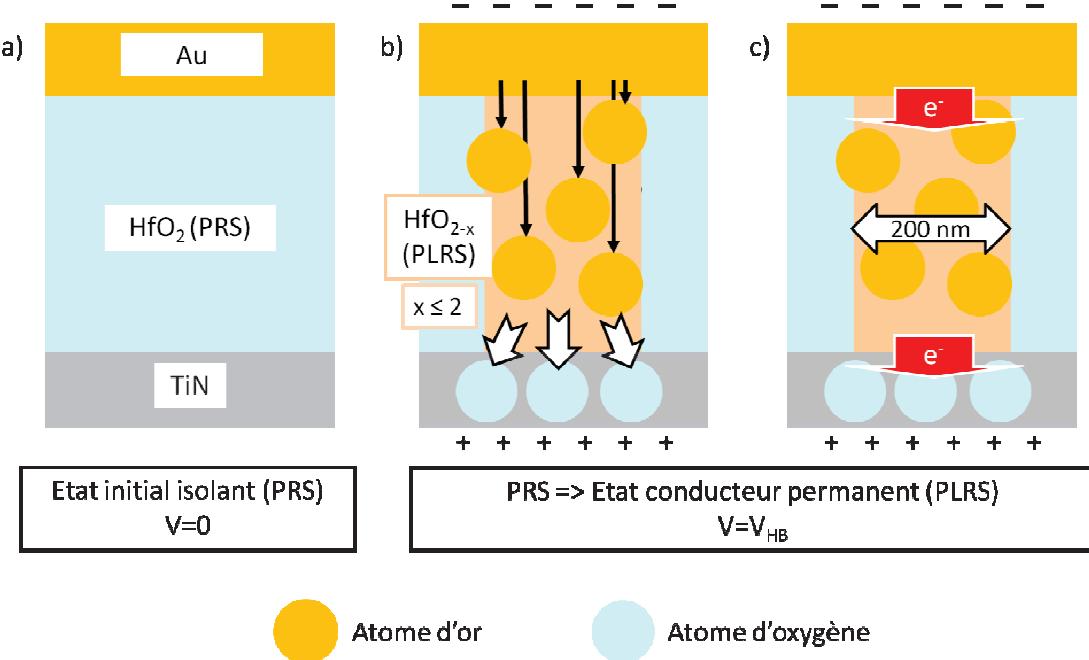


FIGURE 4-11 : Modélisation du processus de claquage irréversible de HfO_2 .

4.6 Amélioration du protocole de mesures électriques

Dans cette section, nous cherchons à mettre au point un protocole de commutation électrique permettant d'obtenir un changement de résistance réversible. D'abord, nous faisons varier différents paramètres de mesures afin de générer des caractéristiques $I-V$ de changement de résistance sur un cycle complet (FORMING/RESET/SET). Ensuite, nous proposerons une amélioration du protocole de mesures électriques, qui sera utilisé par la suite (chapitre 5).

4.6.1 Caractéristiques $I-V$

Nous utilisons le protocole de mesures électriques décrit dans la sous-section 4.2.1. La tension est appliquée sur la pointe dorée en contact avec la surface de HfO_2 et l'électrode de TiN est à la masse. Pour générer un claquage

partiellement réversible, nous faisons varier plusieurs paramètres électriques (polarité, intensité du courant limite).

D'abord, nous fixons l'intensité du courant limite I_{cc} à 1 mA lors de la première rampe en tension et faisons plutôt varier la polarité de la tension appliquée par la pointe. La polarité de la première rampe en tension est inversée (positive) par rapport aux résultats précédents (paragraphe 4.2.2). La polarité de la première rampe en tension peut impacter la nature du claquage diélectrique (irréversible, partiellement réversible). Nous appliquons une polarité négative ou positive pour la deuxième rampe en tension (sans limitation en courant). Sur la vingtaine de mesures électriques réalisées, un seul cycle RESET/SET est obtenu, c'est-à-dire un seul claquage diélectrique partiellement réversible.

La FIGURE 4-12 présente la caractéristique $I-V$ de la commutation de résistance réversible ainsi obtenue. Le TABLEAU 4-3 résume les tensions seuils et les résistances mesurées. Trois rampes en tensions positives successives sont appliquées à la surface de HfO_2 . Au départ de la première rampe en tension, l'oxyde est dans l'état PRS ($\sim 10^{-13}$ A à 0,5 V, soit $\sim 10^{12}$ Ω). En augmentant la tension, l'intensité de courant qui traverse l'oxyde augmente brusquement, le processus de FORMING se déclenche ($\sim 4,1$ V). Le changement de résistance est activé. Au départ de la deuxième rampe en tension, l'oxyde est dans l'état LRS ($\sim 10^{-3}$ A à 0,5 V, soit $\sim 10^2$ Ω). Cet état de résistance est modifiable. En augmentant la tension, l'intensité de courant qui traverse l'oxyde chute brusquement. Le processus de RESET se déclenche ($\sim 0,6$ V). Lors de la troisième rampe en tension, l'oxyde est dans l'état HRS ($\sim 10^{-5}$ A à 0,5 V, soit $\sim 10^4$ Ω). Finalement, l'état HRS est réversible. Le processus de SET ($\sim 2,4$ V) provoque la commutation de l'état HRS vers l'état LRS. L'oxyde est alors bloqué dans l'état LRS comme le montre la courbe 4.

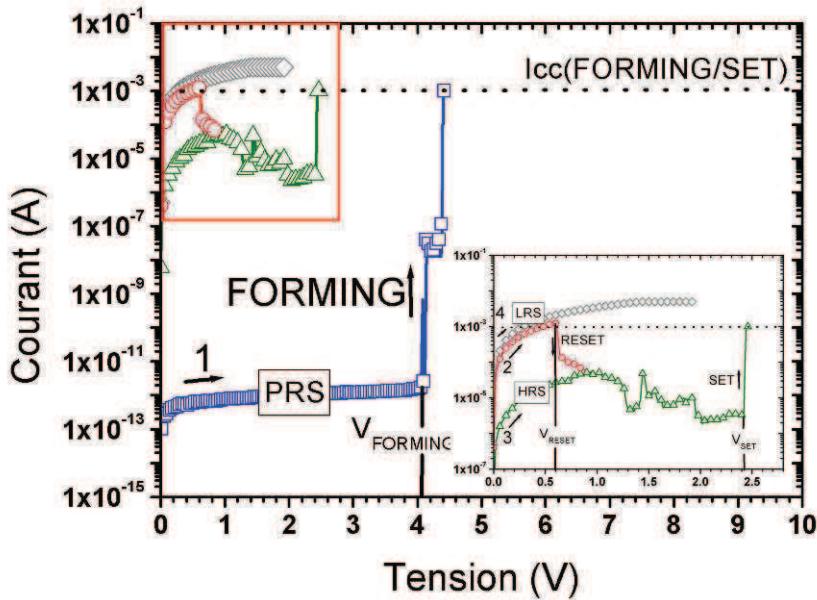


FIGURE 4-12 : Caractéristiques I - V de changement de résistance unipolaire de l'empilement TiN/HfO₂/Au (pointe macroscopique). Le courant limite est fixé à 1 mA pour les processus de FORMING et de SET. Figure intégrée au graphique : caractéristiques I - V obtenues lors du cycle complet ‘(RESET/SET) suite au FORMING.

Caractéristique I - V	Tension seuil (V)	Résistance (Ω) (à + 0,2 V)
1: FORMING	4,1	$\sim 10^{12}$ (PRS)
2 : RESET	0,6	$\sim 10^2$ (LRS)
3 : SET	2,4	$\sim 10^4$ (HRS)

TABLEAU 4-3 : Comparaison des caractéristiques I - V du changement de résistance unipolaire de l'empilement TiN/HfO₂/Au (pointe microscopique). Comparaison des états de résistance.

Un courant limite trop élevé lors de la première rampe en tension peut générer une région conductrice irréversible [76]. La puissance dissipée par effet Joule lors du passage du courant augmente avec son intensité. La dimension latérale du chemin de conduction augmente aussi et il est d'autant plus difficile à réparer. Pour vérifier cette hypothèse, des courants limite plus faibles sont

testés ($1 \mu\text{A}$, $0,1 \mu\text{A}$). Comme précédemment, pour chaque courant limite, nous testons les polarités positives et négatives pour la première rampe en tension. En appliquant une deuxième rampe en tension dans le même sens que la première (fonctionnement unipolaire), ou dans le sens opposé (fonctionnement bipolaire), nous n'obtenons pas de processus de RESET. Le claquage diélectrique est irréversible. En abaissant encore la limitation de l'intensité du courant ($0,01 \mu\text{A}$), quelque soit la polarité de la première rampe en tension, l'état conducteur n'est pas généré (FIGURE 4-13). En effet, l'état initial est toujours l'état isolant (PRS) de l'oxyde. Le basculement vers l'état conducteur (LRS) qui est observé n'est donc pas stable. Cette observation est cohérente avec les résultats de la référence [76] qui montrent que le processus de FORMING est contrôlé par la puissance dissipée lors du passage du courant.

En conclusion, dans notre étude, la première rampe en tension génère un état conducteur qui est irréversible, et ce quel que soit le courant limite utilisé. Dans la suite, nous listons les causes et proposons une nouvelle méthodologie de tests électriques pour étudier le mécanisme de FORMING.

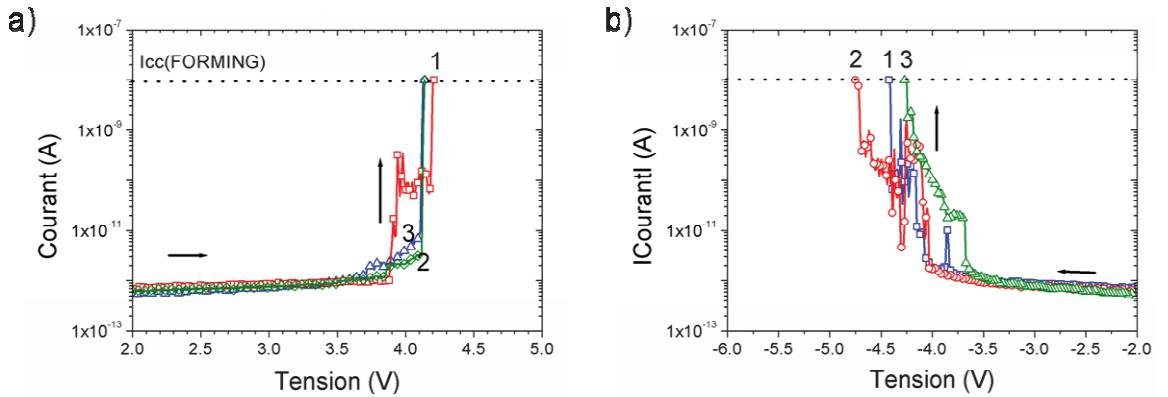


FIGURE 4-13 : Caractéristiques I - V unipolaires de l'empilement TiN/HfO₂/Au (pointe macroscopique). Le courant limite est fixé à $0,01 \mu\text{A}$. a) Rampes de tension positive. b) Rampe de tension négative.

4.6.2 Discussion

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer l'obtention de l'état conducteur irréversible de l'oxyde d'hafnium (PLRS). A partir de celles-ci, nous proposons une solution adaptée pour obtenir un état conducteur partiellement réversible (LRS) caractéristique du processus de FORMING.

Nous vérifions d'abord si ce caractère irréversible est lié ou pas aux matériaux constitutifs de l'empilement étudié dans cette thèse (TiN/HfO_2). Les méthodes de dépôt utilisées pour synthétiser l'empilement TiN/HfO_2 sont identiques aux méthodes de dépôt des dispositifs intégrés. Or, le changement de résistance réversible est obtenu dans les dispositifs intégrés, pour un empilement complet avec électrode supérieure ($\text{TiN}/\text{HfO}_2/\text{Pt}$ ou Ti) [35]. Afin de nous rapprocher des conditions réelles de commutation, nous déposons des électrodes métalliques à la surface de HfO_2 . Des structures M-O-M microscopiques sont réalisées. Des plots d'or ($100 \text{ nm} \times 2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$) et de platine ($180 \text{ nm} \times 35 \text{ } \mu\text{m} \times 35 \text{ } \mu\text{m}$) sont déposés par pulvérisation cathodique sous vide, sans nettoyage de surface préalable. Pour les deux types de dépôts, un état conducteur partiellement réversible (LRS) est généré par le processus de commutation réalisé selon le protocole décrit en section 4.2.1. La seule différence est que nous utilisons une pointe en tungstène.

La FIGURE 4-14 présente le changement de résistance bipolaire obtenu pour un processus de FORMING dans la polarité positive pour l'empilement $\text{TiN}/\text{HfO}_2/\text{Au}$. Une limitation en courant est appliquée pour les étapes d'écriture ($I_{cc}(\text{FORMING}) = 500 \mu\text{A}$ et $I_{cc}(\text{SET}) = 2 \text{ mA}$). Cinq cycles RESET/SET sont obtenus après la première rampe en tension ensuite la mesure est arrêtée. Pour plus de clarté, les trois premières mesures sont présentées en (a) et le cyclage est présenté en (b). Le changement de résistance réversible $\text{HRS} \Leftrightarrow \text{LRS}$ est obtenu pour 100% des mesures effectuées (10 plots testés). Le premier SET (FORMING) s'effectue dans la polarité opposée par rapport aux SET suivants, ce qui est atypique. Il faut aussi noter que les dispositifs fonctionnent seulement avec une tension de FORMING positive dans le mode bipolaire. Dans le mode unipolaire, quelque soit la polarité du FORMING, ou dans le mode bipolaire avec une tension de FORMING négative, nous n'obtenons pas de changement de résistance réversible (état LRS permanent).

Ainsi, les mesures électriques sur structures M-O-M, microscopiques et intégrées, montrent que l'empilement TiN/HfO_2 est capable de générer processus de claquage diélectrique réversible.

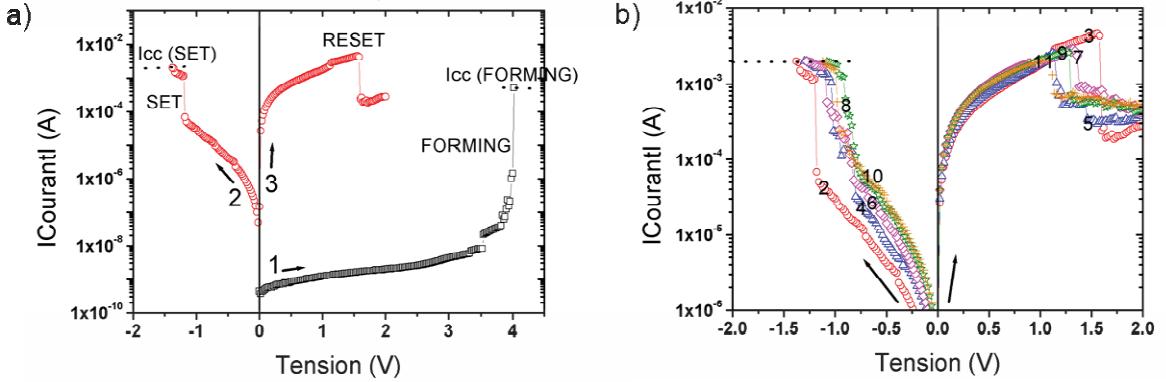


FIGURE 4-14 : Caractéristiques I - V de l'empilement TiN/HfO₂/Au, où Au est une électrode déposée par pulvérisation cathodique. a) Premières rampes en tension (1 à 3) ; b) Cyclage (Rampes en tension 2 à 11).

Ensuite nous discutons l'impact du matériau composant la pointe utilisée lors des tests électriques. Nous avons montré l'inter-diffusion du revêtement doré de la pointe polarisée dans HfO₂. Les régions conductrices générées après le dépôt de plots en or sont partiellement réversibles, le processus de RESET (état HRS) est obtenu. Nous supposons que, dans ce cas, la diffusion d'or opère également. Ainsi, la diffusion du matériau métallique de la pointe n'est sans doute pas la cause principale du claquage irréversible. Nous remettons plutôt en cause le protocole de tests électriques employé pour polariser l'oxyde. Nous formulons plusieurs hypothèses pour expliquer la formation de chemins de fuite de courant permanents :

1 - Effets de l'environnement ambiant sur les mesures électriques. Les mesures électriques sont réalisées sous air. Dans la partie 2.3.3 du chapitre 2, nous expliquons que la dissociation d'eau (humidité, couche de contamination en surface) dans le champ électrique d'une pointe génère des espèces chargées OH⁻, H⁺. Nous ne pouvons pas exclure la diffusion de ces espèces dans la couche de HfO₂, sous l'effet de la polarisation positive ou négative de la pointe lors de la première rampe en tension. Une fois piégées dans l'oxyde, ces espèces chimiques pourraient constituer des défauts électriques permanents [62].

2 - Effets de la contrainte mécanique générée par la pointe de tests électriques. La force d'appui a été minimisée, mais nous ne connaissons ni son amplitude, ni ses effets sur la couche. Par exemple, certains défauts de structure constituent des chemins de fuite pour le courant (dislocations [103], joints de grains [104-105] ...). Nous supposons que la production de défauts de structure

étendus pourrait conduire au passage d'une plus forte densité de courant sur une zone très localisée et donc à un claquage diélectrique permanent.

Ainsi, l'empilement TiN/HfO₂ est approprié à l'étude du mécanisme de FORMING. Cependant, nous n'obtenons pas de région conductrice partiellement réversible avec le protocole de mesures électriques mis en place. L'environnement ambiant et la force d'appui de la pointe de testeur électrique non contrôlée sont probablement en cause. En conséquence, nous mettons en place une autre méthodologie de tests électriques. Dans le chapitre 5, nous présentons des mesures électriques effectuées par microscopie à force atomique conductrice. Dans ce cas, la force d'appui et l'environnement sont contrôlés. Par ailleurs, dans le cadre de notre étude, l'efficacité de ces mesures a déjà été démontrée. Cette technique est utilisée et référencée dans la littérature pour réaliser le changement de résistance d'oxydes binaires. Les publications récentes [42, 104-106] sur l'étude d'empilements métal/oxyde en sont un exemple.

4.7 Conclusions du chapitre 4

Dans ce chapitre, nous avons étudié le claquage diélectrique irréversible de l'oxyde d'hafnium. Les modifications physico-chimiques observées sont amplifiées comparées au claquage diélectrique partiellement réversible. Cette étude constitue une première approche dans la compréhension du mécanisme de FORMING.

Des claquages irréversibles ont été générés en appliquant une polarisation à la surface de l'empilement TiN/HfO₂ avec une micro-pointe dorée. L'évolution de la résistance, de la morphologie, de la structure électronique et de la composition chimique de HfO₂ ont été mises en évidence.

Dans la première partie nous avons déterminé les propriétés initiales de l'empilement. Les mesures TEM et XRD s'accordent à montrer la structure polycristalline de HfO₂. Par ailleurs, cet oxyde est polyphasé (coexistence des phases orthorhombique et monoclinique). Les mesures de quantification chimique effectuées par XPS et RBS montrent que l'oxyde est légèrement suroxydé.

Dans la deuxième partie, nous avons déterminé les propriétés électriques de l'oxyde. Une carte à pointes dorées a été utilisée pour polariser l'oxyde d'hafnium. Les caractéristiques *I-V* montrent que, pour une polarisation négative de la surface de l'oxyde, avec une limitation de l'intensité du courant de 1 mA, le claquage est irréversible. La tension de déclenchement est $V_{HB} = 4,6 +/- 2$ V. Afin d'étudier les modifications physico-chimiques de l'empilement (par XPS et TEM), un protocole de préparation d'échantillon adapté a été défini. Un grand nombre de régions conductrices ($\sim 9.10^5$) a été généré dans une région de quelques mm². La carte à pointes est déplacée automatiquement par un programme informatique. Toutes les pointes sont adressées à une tension de -8 V, pour tenir compte de la dispersion de la tension de claquage, afin de maximiser le nombre de régions conductrices.

Dans la troisième partie, les régions conductrices ont été étudiées par XPS. Les mesures XPS de laboratoire n'étaient pas concluantes en raison d'une résolution énergétique et d'une sensibilité limitées. Nous avons donc mené une étude XPS avec le rayonnement synchrotron (ESRF, ligne Id 16). La composition chimique et la structure électronique de l'empilement dans l'état initial et après polarisation ont été étudiées. Après polarisation, la structure de bandes de HfO₂ est déplacée vers les hautes énergies de liaison. Deux

phénomènes peuvent y participer : la déplétion en oxygène de l'oxyde d'hafnium ou l'interdiffusion de matériau métallique provenant des électrodes (Au ou TiN). Pour affiner l'analyse de la composition chimique des régions conductrices, nous avons étudié l'évolution des états de liaisons Hf-O et Ti-N. La sensibilité chimique de la mesure ne permet pas de mettre en évidence une évolution de l'environnement chimique. En effet, les régions conductrices sont localisées, de ce fait, leur volume ne représente qu'une infime partie de la matrice isolante.

Dans la quatrième partie, nous avons mené une étude TEM. Un protocole de préparation d'échantillon et d'observation a été défini. La réalisation de la lame TEM demande un repérage préalable de la région conductrice. Pour surmonter cette difficulté, des mesures SSRM (cartographies de topographie et de résistance) ont été réalisés. Les mesures TEM sont effectuées dans deux modes : le mode HR-TEM pour étudier la morphologie de l'empilement, les modes EF-TEM (EELS) et STEM-EDX pour étudier la composition chimique.

Une région conductrice a été étudiée. Après polarisation, l'empilement est lourdement endommagé, toutes les couches sont déformées. La répartition des atomes d'oxygène est modifiée. Une importante déplétion d'oxygène se forme dans HfO_2 . De plus, l'électrode de TiN est oxydée, ce qui suggère la formation d'un composé TiON. Le champ électrique de claquage a probablement séparé les ions Hf^{4+} et O^{2-} jusqu'à rompre les liaisons Hf-O. Ensuite, à cause potentiel négatif appliqué à la surface de HfO_2 , les atomes O^{2-} ont migré vers le bas de l'empilement TiN/ HfO_2 . Ce déplacement peut être assisté par une élévation de température locale (effet Joule). Etant donné l'amplitude de la déplétion en oxygène dans HfO_2 , les régions conductrices sont constituées d'une phase d'oxyde d'hafnium fortement sous-oxydée ou d'hafnium métallique. L'inter-diffusion de l'électrode de TiN est exclue, en revanche nous avons mesuré la migration d'or en provenance de la pointe métallique utilisée pour polariser la surface de HfO_2 (électrode supérieure).

Dans la cinquième partie, nous analysons la possibilité d'étudier le processus de FORMING. Nous avons donc modifié les paramètres des tests électriques dans le but de générer un claquage partiellement réversible. Cependant, le claquage diélectrique était toujours irréversible. Nous avons montré que l'empilement étudié et l'inter-diffusion d'or n'étaient probablement pas en cause. Le protocole de tests électriques doit être amélioré. Nous avons fait deux hypothèses qui expliquent la formation de chemins de fuite permanents du courant. D'abord, la migration d'espèces chargées en provenance de l'air ambiant ($\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{OH}^-$, H^+) peut former des défauts électriques permanents dans l'oxyde d'hafnium. Ensuite, la force d'appui peut générer des défauts de structure étendus favorisant le passage d'une forte densité de

Claquage diélectrique irréversible de l'oxyde d'hafnium

courant. Nous avons donc proposé l'utilisation de mesures électriques par AFM pour réaliser le changement de résistance.

Conclusions du chapitre 4

Chapitre 5

Claquage diélectrique partiellement réversible de l'oxyde d'hafnium

Dans ce chapitre, nous proposons un modèle qui explique le déclenchement du processus de FORMING, à l'origine du changement de résistance. Les échantillons TiN/HfO₂ étudiés dans ce chapitre et dans le chapitre 4 sont identiques.

L'utilisation de l'AFM est préférée au banc de mesures électriques. Le but est de limiter la création de défauts électriques permanents dans l'oxyde d'hafnium. D'une part, les mesures électriques s'effectuent sous atmosphère contrôlée (N₂) et la surface de l'échantillon est chauffée pour éliminer la couche de contamination d'eau en surface. Nous limitons ainsi la migration d'espèces chargées H⁺, OH⁻. D'autre part, les chemins de fuite du courant associés à des défauts de structure de l'oxyde sont limités grâce au contrôle de la force d'appui (quelques μ N). Les analyses TEM de morphologie et de composition chimique sont complétées par l'analyse des spectres de pertes d'énergie. Nous mettons en évidence l'évolution de la structure électronique de HfO₂, corrélée à la création de lacunes d'oxygène. Les modifications de la structure électronique sont cartographiées.

D'abord, nous présentons la mise en place des mesures électriques (C-AFM). Un montage expérimental et un protocole de mesures ont été développés pendant la thèse. En effet, les mesures C-AFM n'ont jamais été mise en place pour l'étude du changement de résistance des oxydes dédiés aux mémoires résistives au CEA-Leti. Ensuite, pour valider l'obtention du claquage diélectrique partiellement réversible, nous mesurons *in-situ* les caractéristiques *I-V* de l'empilement. Nous démontrons la possibilité d'obtenir des changements de résistance réversibles après le claquage diélectrique. Enfin, l'analyse de régions conductrices à l'échelle nanométrique s'effectue par TEM. Nous discutons les modifications morphologiques, chimiques et électroniques de l'oxyde d'hafnium.

Nous proposons un mécanisme de FORMING et nous montrons qu'il existe des régions privilégiées pour son déclenchement.

5.1 Mise en place des mesures de microscopie à force atomique conductrice

Les régions conductrices post-FORMING sont générées par des mesures électriques à l'échelle nanométrique (C-AFM). Cette section présente le montage expérimental et le protocole de mesures électriques mis en place pendant la thèse. Au cours des nombreuses séries de mesures, nous avons constaté que les contacts électriques jouent un rôle important. En conséquence, l'optimisation de ces contacts est décrite en détails.

5.1.1 Montage expérimental

Les mesures C-AFM s'effectuent avec une pointe conductrice qui joue le rôle de l'électrode supérieure. La pointe de Si est couverte d'un dépôt conducteur de diamant dopé. Nous considérons donc l'empilement : TiN/HfO₂/diamant. La surface de contact HfO₂/pointe approche 100 nm² et délimite la région d'oxyde polarisée. La FIGURE 5-1 décrit le montage expérimental utilisé. Les mesures électriques s'effectuent dans le mode contact et la polarisation est appliquée sur la pointe AFM. L'amplitude de la gamme de courants à détecter lors du changement de résistance suppose l'utilisation d'une source de tension externe. Pour HfO₂, l'intensité de courant varie entre le fA et le mA [22, 107]. Un module de mesures C-AFM classique donne accès à une gamme restreinte d'intensité de courants. Les modules disponibles au laboratoire mesurent des courants dans une gamme 80 fA-120 pA (module TUNA, Bruker) ou 1 pA-1 µA (module SSRM, Bruker). De plus, ces modules ne permettent pas d'appliquer la limitation en courant nécessaire pour éviter la formation d'un état conducteur irréversible [76]. Pour surmonter cette difficulté, nous utilisons la source de tension dédiée aux mesures électriques de mémoires OxRRAM réalisées sur banc d'essai (analyseur paramétrique HP 4155A). La source de tension permet de visualiser et d'enregistrer les caractéristiques électriques *I-V* de changement de résistance. L'électrode inférieure de TiN est connectée à la masse du générateur de tension via une prise de contact effectuée avec de la laque d'argent sur le côté de l'échantillon.

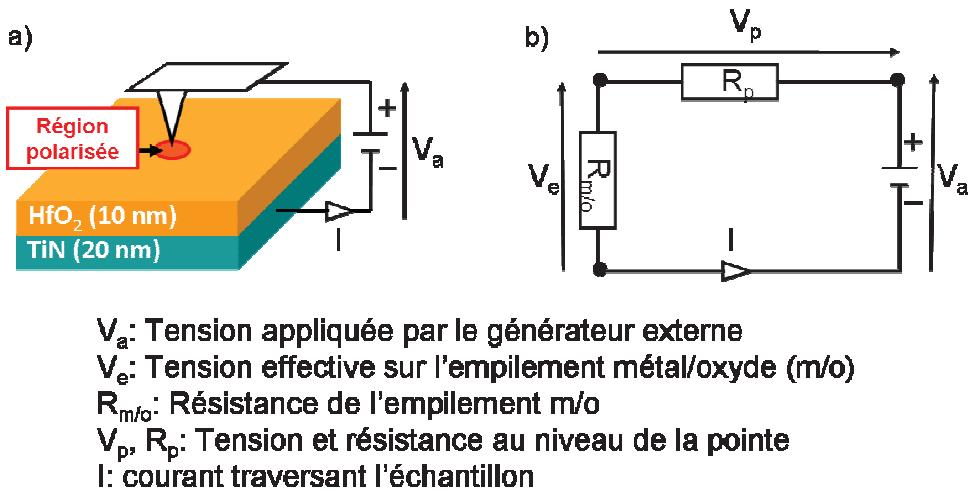


FIGURE 5-1 : Montage expérimental C-AFM utilisé pour polariser l'oxyde d'hafnium TiN/HfO₂. a) Représentation schématique. b) Schéma électrique correspondant.

Les données électriques brutes enregistrées doivent être corrigées. La résistivité de la pointe AFM ($\sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) est supérieure de 2 à 3 ordres de grandeur à la résistance d'une électrode métallique conventionnelle (de $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ à $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$). En conséquence, l'utilisation de la pointe AFM affecte les mesures électriques. La FIGURE 5-1b) schématise le circuit électrique associé au montage expérimental C-AFM de la FIGURE 5-1a). L'empilement métal/oxyde (m/o) et la pointe AFM correspondent à deux résistances en série ($R_{m/o}$ et R_p). La tension appliquée par le générateur externe (V_a) diffère de la tension effective (V_e) « vue » par l'empilement TiN/HfO₂. Une chute de tension est attendue ($V_e < V_a$), en particulier pour des intensités de courant importantes. La tension effective V_e au niveau de l'empilement peut être calculée avec la relation suivante:

$$V_e = V_a - R_p I \quad (5-1)$$

Le protocole de mesures électriques est décrit dans le paragraphe suivant. Nous l'avons mis en place afin d'effectuer des commutations de résistance réversibles, ce qui permet de valider l'obtention du claquage diélectrique partiellement réversible. Les précautions à prendre pour la réussite des mesures électriques sont détaillées.

5.1.2 Protocole de mesures

Comme nous l'avons expliqué dans l'introduction et en fin de chapitre 4, les conditions expérimentales des mesures électriques contrôlent la force du calquage diélectrique. Dans le bâti AFM, la force d'appui de la pointe et l'atmosphère sont contrôlées, ce qui limite la formation de défauts électriques permanents. Par ailleurs, les contacts électriques du montage expérimental jouent un rôle prépondérant dans la faisabilité des mesures C-AFM.

Le protocole de mesures électriques décrit ci-dessous a été élaboré en fonction des nombreuses séries de mesures effectuées. Nous avons observé que la qualité des contacts électriques HfO_2 /pointe et masse/TiN est déterminante, nous expliquons comment les optimiser. Pour éviter les effets de la contamination ambiante, les mesures sont réalisées sous azote et l'échantillon est préalablement chauffé. En tenant compte de tous ces aspects, le protocole de mesures électriques que nous avons développé permet d'obtenir des caractéristiques de FORMING, validées par la mesure de cycles effacement/écriture (RESET/SET).

Le protocole de mesures électriques est le suivant :

1 - L'échantillon $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{TiN}/\text{HfO}_2$ est contacté électriquement à la masse du générateur de tension au niveau du TiN en appliquant de la laque d'argent sur les côtés fraîchement clivés. Nous avons constaté que, si l'échantillon n'est pas clivé fraîchement, l'état isolant de l'oxyde persiste même à des polarisations supérieures à la tension de FORMING attendue (quelques volts). Notre hypothèse est la suivante : le TiN s'oxyde spontanément sous air [102]. La couche d'oxyde résultante crée une barrière de potentiel qui s'oppose à l'établissement de la polarisation de HfO_2 . Avant de procéder aux mesures électriques, nous devons donc vérifier l'obtention d'un contact ohmique (contact métal/métal) à l'interface Ag/TiN. Des mesures I - V sont réalisées *ex-situ* sur banc de mesures électriques. Pour ce faire, l'échantillon est collé sur un support isolant avec de la laque d'argent sur les 2 côtés opposés. Ensuite, les mesures électriques s'effectuent en appliquant une différence de potentiel entre les plots métalliques formés par la laque d'argent (voir FIGURE 5-2). Lorsque la caractéristique I - V est celle d'un contact ohmique (droite passant par 0), l'absence de composé TiON à l'interface Ag/TiN est validée. Par ailleurs, cette mesure certifie que TiN est polarisé préférentiellement au substrat de silicium. Si le courant passe par le silicium, on attend une caractéristique I - V typique d'un contact métal/semi-conducteur (caractéristique similaire à une diode).

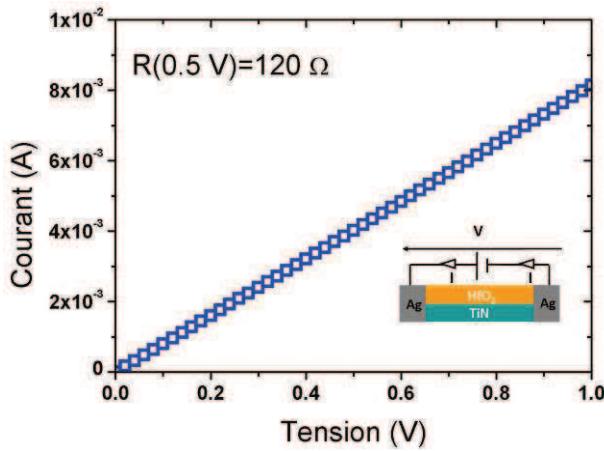


FIGURE 5-2 : Mesure électrique I - V du contact Ag/TiN réalisée avec une station d'analyse électrique.

2 - L'échantillon Si/SiO₂/TiN/HfO₂ est chauffé une nuit à 120 °C dans un four sous atmosphère d'azote. Un échantillon de référence en platine est également introduit. Il nous permet de vérifier l'état conducteur de la pointe (point 3). Le chauffage de l'échantillon vise à éliminer la couche d'humidité en surface (H₂O). Ensuite, les mesures sont réalisées sous atmosphère sèche (N₂, humidité < 2%). Les pointes AFM sont stockées sous d'azote. Ces précautions permettent de limiter l'influence de l'environnement sur les mesures électriques. La dissociation de l'eau (air, couche de contamination en surface) peut conduire à la formation de défauts électriques permanents dans la couche de HfO₂ et à l'oxydation de la surface de l'échantillon et la pointe (paragraphe 2.3.3). Les défauts électriques permanents participent à la formation de régions conductrices irréversibles que nous ne pouvons pas associer au processus de FORMING. De plus, la formation d'une couche d'oxyde à l'interface pointe/échantillon produit une barrière de potentiel qui s'oppose à la polarisation de l'oxyde d'hafnium.

3 - L'échantillon de référence en Pt et l'échantillon TiN/HfO₂ sont introduits dans la chambre AFM sous azote. L'état de conduction électrique de la pointe est vérifié grâce à l'échantillon de référence en Pt. Cette étape de vérification de la pointe conductrice est nécessaire : lorsque la résistance de la pointe en contact avec la surface de l'échantillon TiN/HfO₂ est trop importante, la polarisation de l'oxyde d'hafnium s'effectue difficilement. La résistance de la pointe comprend la résistance du revêtement conducteur et celle de la constriction en bout de pointe. La résistance globale, de quelques kΩ, est dominée par la résistance de constriction. En raison de la structure granulaire du dépôt de diamant conducteur, la forme de l'apex de la pointe varie d'une pointe à l'autre, ce qui impacte la résistance de constriction. Ainsi, nous avons testé la pointe sur un échantillon métallique de platine avant

chaque série de mesures (voir FIGURE 5-3). Son utilisation est validée par l'obtention d'un contact ohmique et la mesure d'une résistance typique de la pointe AFM utilisée (typiquement de $5\text{ k}\Omega$ à $8\text{ k}\Omega$).

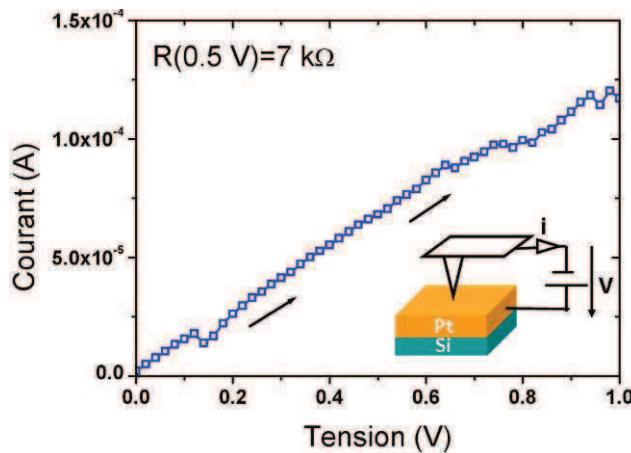


FIGURE 5-3 : Mesure électrique C-AFM réalisée sur un échantillon de platine.

4 - La pointe AFM conductrice est mise en contact avec l'échantillon. La surface de HfO_2 est balayée, en effet nous avons rencontré des difficultés pour mesurer des caractéristiques $I-V$ de FORMING lorsque la pointe est posée en contact avec la surface sans balayage préalable. Ensuite, la pointe est stabilisée à une position donnée et la force d'appui est réglée. La pointe est polarisée et la force d'appui est augmentée dans la gamme $0,1\text{-}0,5\text{ }\mu\text{N}$ jusqu'à obtenir un contact HfO_2 /pointe efficace, i.e. une caractéristique électrique de claquage diélectrique. Lors des tests électriques de cyclage, un courant limite est appliqué pour les étapes d'écriture (FORMING, SET).

Dans cette section, nous avons détaillé la mise en place des mesures électriques par C-AFM. Les raisons qui motivent la mise en place de ce type de mesures électriques ont été détaillées en fin de chapitre 4. Nous avons décrit un montage expérimental et un protocole de mesures électriques adaptés à l'obtention du claquage diélectrique réversible. L'optimisation des contacts électriques et des conditions environnementales ont été soulignées. Dans la section suivante, nous confirmons l'obtention d'une région conductrice partiellement réversible en mesurant des caractéristiques électriques de changement de résistance.

5.2 Caractérisation électrique

Dans cette section, nous présentons la caractérisation électrique de l'empilement TiN/HfO₂/diamant effectuée par C-AFM. Pour étudier le processus de FORMING et le mécanisme de conduction associé, nous devons générer une région conductrice partiellement réversible dans l'oxyde d'hafnium. Nous mesurons des cycles d'effacement/écriture (RESET/SET) qui valident l'obtention du claquage diélectrique partiellement réversible. Les modes de changement de résistance unipolaire (SET et RESET dans la même polarité) et bipolaire (SET et RESET dans des polarités opposées) sont testés.

5.2.1 Caractéristique I - V_a unipolaire

Tout d'abord, les changements de résistance sont effectués dans le mode unipolaire, en polarisant la pointe avec une rampe de tension positive. Dans une première approche, nous considérons les données brutes enregistrées avec la source de tension au moment de la mesure C-AFM. Ensuite nous corrigeron ces mesures pour tenir compte de la résistance de la pointe comme expliqué dans la partie 5.1.1. La FIGURE 5-4 représente la caractéristique I - V_a (intensité du courant traversant l'empilement TiN/HfO₂/diamant (pointe AFM) – tension appliquée par la source de tension externe). Pendant la première rampe de tension (courbe 1), l'intensité du courant traversant l'échantillon est de l'ordre du fA. Initialement, l'oxyde d'hafnium est donc dans un état isolant (noté PRS). A la tension seuil $V_{FORMING}$ (4,2 V), une forte augmentation de l'intensité du courant se produit de manière abrupte. Le changement de résistance de l'oxyde de l'état isolant PRS vers l'état conducteur (noté LRS) correspond à l'étape de FORMING. Un courant limite de 500 μ A est imposé au niveau de la source de tension. Pendant la deuxième rampe de tension (courbe 2) l'intensité de courant mesurée, relativement importante (2 μ A), montre que l'état LRS est conservé. En augmentant la tension appliquée sur la pointe, l'intensité de courant augmente progressivement pour atteindre une valeur élevée, autour du mA. Lors de cette deuxième rampe de tension, la limitation en courant n'est pas effective. A la tension limite V_{RESET} (3,9 V), l'intensité du courant traversant l'empilement chute brusquement de 3-4 ordres de grandeur. Lors de ce processus de changement de résistance, dit de RESET, la résistance de l'oxyde est modulée de l'état LRS à l'état HRS. Ce changement de résistance est réversible lorsqu'une tension seuil V_{SET} (> 1 V) est appliquée (courbe 3). Pendant cette étape de SET, la limitation en courant de 500 μ A est effective. Trois cycles RESET/SET ont été obtenus avant le blocage de l'oxyde dans l'état HRS. Les seuils en tension étant très dispersés, seule la caractéristique I - V correspondant au premier cycle est présentée dans cette section. Nous ne connaissons pas la raison d'une telle dispersion.

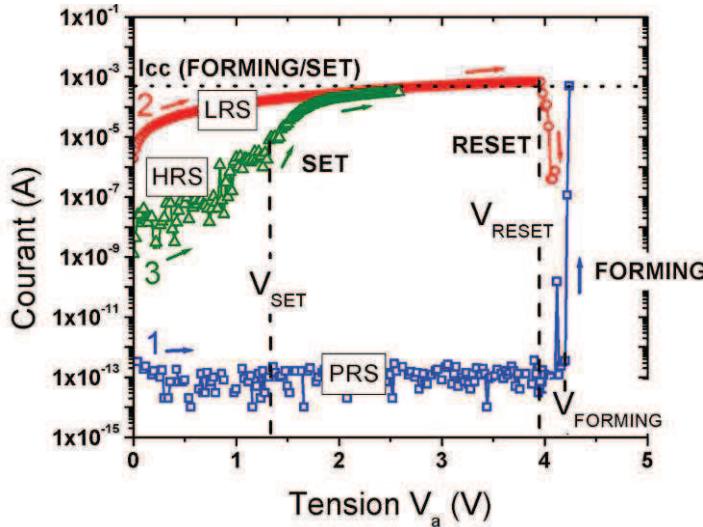


FIGURE 5-4 : Caractéristique $I-V_a$ de changement de résistance unipolaire mesurée sur l’empilement TiN/HfO₂ en polarisant la pointe AFM conductrice. V_a représente le potentiel appliqué par la source de tension externe.

Pour le changement de résistance unipolaire, la relation $V_{FORMING} > V_{SET} > V_{RESET}$ est attendue. Comme expliqué dans la 5.1.1, la tension appliquée, V_a , est surestimée par rapport à la tension effective, V_e , vue par l’empilement aux fortes intensités de courant. Afin d’obtenir des caractéristiques électriques plus réalistes, nous corrigons l’effet de la résistance de la pointe dans le paragraphe qui suit.

5.2.2 Calcul de la caractéristique $I-V_e$ unipolaire

Les caractéristiques $I-V_a$ brutes mesurées sont corrigées en tension. La tension effective V_e sur l’empilement est calculée à partir de l’équation ($V_e = V_a - R_p I$ (5-1)). Nous faisons l’hypothèse que la résistance de la pointe AFM conductrice est égale à 5 kΩ. La FIGURE 5-5 représente la caractéristique $I-V_e$, les seuils de tension $V_{FORMING}$, V_{RESET} et V_{SET} étant mesurés avec la méthodologie décrite par V. Joussemae, *et al.* [22]. Pour les étapes de FORMING et de SET, la tension critique est la plus haute tension mesurée. Pour l’étape de RESET, la tension critique correspond à l’intensité maximale de courant mesurée. La chute de tension effective au niveau de l’empilement est clairement visible aux fortes intensités de courant lors des étapes de FORMING, SET et RESET. Le TABLEAU 5-1 résume les tensions appliquées (V_a) et effectives (V_e) des processus de FORMING, RESET et SET.

Les résistances des états PRS, HRS et LRS sont indiquées. Elles sont calculées par la loi d'Ohm avec une lecture de l'intensité de courant à la tension de 0,2 V. Les seuils de tensions effectives $V_{FORMING}$ (4,2 V) et V_{SET} (1,4 V) correspondent aux tensions appliquées. En revanche, la tension de seuil V_{RESET} qui apparaît aux fortes intensités de courant est décalée vers les faibles tensions effectives (0,6 V). La relation $V_{FORMING} > V_{SET} > V_{RESET}$ caractéristique du changement de résistance unipolaire est obtenue. Notons que les valeurs de la tension de FORMING et du courant de reset sont identiques à celles mesurées pour les dispositifs intégrés à base de TiN/HfO₂ développés au CEA-Leti [35]. Nous supposons donc que ce processus de changement de résistance est représentatif de ce qui se passe dans les mémoires résistives.

Plusieurs caractéristiques I - V de changement de résistance unipolaires ont été obtenues en posant la pointe AFM en différents endroits de la surface HfO₂. Sur les 4 mesures réalisées, le processus de FORMING est réversible. Le processus de RESET s'effectue, c'est-à-dire que l'oxyde commute de l'état LRS à l'état HRS. En conclusion, les mesures C-AFM mises en place sont adaptées à l'étude du processus d'un changement de résistance réversible, dit de FORMING.

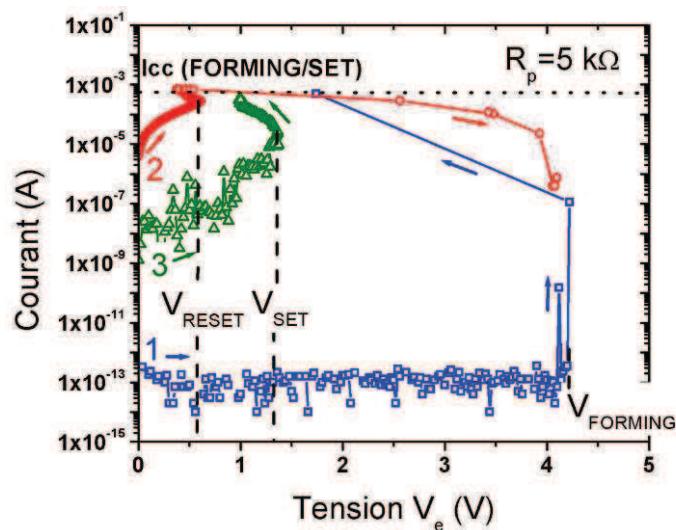


FIGURE 5-5 : Caractéristique I - V_e unipolaire représentant l'intensité de courant et la tension effective V_e au niveau de l'empilement TiN/HfO₂/diamant (pointe AFM).

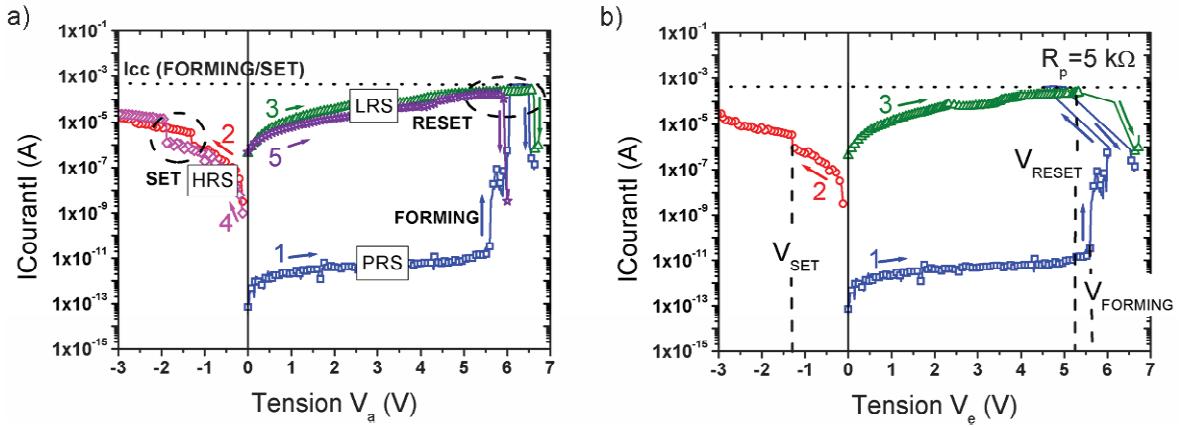
Caractéristique $I-V$	Tensions seuil		Résistance à 0,2 V
	V_a (V)	V_e (V)	R (Ω)
1: FORMING	4,2	4,2	$\sim 10^{12}$ (PRS)
2 : RESET	3,9	0,6	$\sim 10^4$ (LRS)
3 : SET	1 – 1,5	1,4	$\sim 10^7$ (HRS)

TABLEAU 5-1 : Comparaison des caractéristiques $I-V_a$ et $I-V_e$ du changement de résistance unipolaire de l'empilement TiN/HfO₂/diamant (pointe AFM). Comparaison des états de résistance.

5.2.3 Caractéristiques $I-V_a$ et $I-V_e$ bipolaires

Le changement de résistance bipolaire s'obtient en appliquant des rampes de tensions alternativement positives et négatives sur la pointe AFM conductrice. La FIGURE 5-6a) présente la caractéristique $I-V_a$ obtenue avec l'empilement TiN/HfO₂/diamant (pointe AFM). La limitation en courant de 500 μ A est appliquée pour les étapes de FORMING et SET. Cependant, elle n'est pas atteinte. L'état LRS post-FORMING n'est pas conservé. En effet, après le processus de FORMING, si on poursuit la rampe en tension (courbe 1), l'oxyde commute d'une résistance faible vers une résistance haute comme lors d'un processus de RESET. Ensuite la résistance de l'oxyde est commutée entre l'état HRS (rampe de tension négative, courbes 3 et 5) et l'état LRS (rampe de tension positive, courbes 2 et 4). La FIGURE 5-6b) représente la caractéristique $I-V_e$ calculée à partir de la caractéristique $I-V_a$ (avec l'équation $V_e = V_a - R_p I$ (5-1) et $R_p = 5$ k Ω). Pour plus de clarté, seules les courbes 1 à 3 sont considérées.

Le TABLEAU 5-2 résume les tensions appliquées (V_a) et effectives (V_e) des processus de FORMING, RESET et SET pour les courbes 1, 2 et 3. Les résistances des états PRS, HRS et LRS sont mesurées à la tension $\pm 0,2$ V dans la FIGURE 5-6b). Les seuils de tensions effectives $V_{FORMING}$ (+5,6 V) et V_{SET} (-1,3 V) correspondent aux tensions appliquées. La tension de seuil V_{RESET} qui apparaît aux fortes intensités de courant est décalée vers les faibles tensions effectives (+5,3 V).


 FIGURE 5-6 : Caractéristiques électriques bipolaires de l'empilement TiN/HfO₂/diamant. a) $I-V_a$ et b) $I-V_e$.

Caractéristique $I-V$	Tensions seuil		Résistance à $\pm 0,2$ V R (Ω)
	V_a (V)	V_e (V)	
1: FORMING	+5,6	+5,6	$\sim 10^{12}$ (PRS)
2 : RESET	+6,6	+5,3	$\sim 10^6$ (LRS)
3 : SET	-1,3	-1,3	$\sim 10^8$ (HRS)

 TABLEAU 5-2 : Comparaison des caractéristiques $I-V_a$ et $I-V_e$ électriques caractéristiques du changement de résistance unipolaire de l'empilement TiN/HfO₂/diamant (pointe AFM). Seules les caractéristiques 1, 2 et 3 sont considérées. Comparaison des états de résistance.

Dans cette section, nous avons démontré que les mesures C-AFM mises en place permettent de générer des changements de résistance réversibles dans l'empilement TiN/HfO₂. Des caractéristiques de changement de résistance unipolaire et bipolaire ont été mesurées. La réponse de l'empilement aux stimuli électriques est donc similaire au comportement des mémoires OxRRAM. Le claquage diélectrique obtenu lors de la première rampe en tension correspond au FORMING. La région conductrice est caractérisée dans la section suivante. Les analyses effectuées nous permettront d'établir un modèle du processus de FORMING et du mode conduction associé à l'état LRS. Nous nous focalisons dans le cadre de cette thèse uniquement sur ce premier processus de FORMING qui détermine les propriétés initiales de la zone conductrice ainsi que les caractéristiques de cyclage des dispositifs.

5.3 Caractérisation par microscopie électronique en transmission

La possibilité d'effectuer des processus de FORMING en utilisant une pointe AFM conductrice a été démontrée dans la section précédente. A présent, nous étudions l'évolution morphologique, chimique et électronique de l'empilement TiN/HfO₂ dans l'état LRS à l'échelle nanométrique. Nous effectuons des mesures TEM.

Dans un premier temps, le protocole de préparation d'échantillon et d'observation TEM mis en place dans le chapitre 4 est adapté à cette nouvelle étude. La préparation d'échantillon intègre les mesures électriques C-AFM et la réalisation préalable de repères au FIB pour localiser les régions polarisées. Les mesures TEM de la morphologie et de la composition chimique sont complétées en mesurant des spectres EELS. L'analyse localisée de leur structure fine nous permet de cartographier la structure électronique de l'oxyde d'hafnium. Enfin, nous proposons un mécanisme de FORMING basé sur ces observations. Par ailleurs, nous montrons qu'il existe des régions plus favorables que d'autres à son déclenchement.

5.3.1 Protocole

Le protocole de préparation et d'observation TEM est décrit ci-dessous. La génération des régions conductrices (point 2) s'effectue ici par C-AFM en utilisant le protocole de mesures électriques décrit précédemment. Au préalable, la surface de l'échantillon est préparée au FIB (point 1). Le marquage réalisé constitue un repère pour les mesures électriques. Les étapes de repérage de la région conductrice par SSRM (point 3) et de prélèvement/amincissement de la région dans le FIB (point 4), développés dans le chapitre 4 (paragraphe 4.4.1), sont reprises. Enfin, le protocole d'analyses TEM (point 5) est amélioré. En complément des mesures HR-TEM, nous effectuons des mesures STEM-EELS. Les spectres de pertes d'énergie mesurés localement permettent de corrélérer la composition chimique à la structure électronique de l'oxyde d'hafnium.

Le protocole de préparation d'échantillons et d'analyses TEM est le suivant :

1 - FIB-SEM : La région à commuter en C-AFM est préalablement délimitée par gravure ionique (faisceau Ga⁺ à 30kV/40pA) de la couche de HfO₂. Après commutation, ces marques microscopiques sont utilisées pour affiner le repérage à l'échelle nanométrique de la zone conductrice par SSRM (étape 3). Dans l'image FIB-SEM de la FIGURE 5-7a), deux régions

rectangulaires de contraste sombre ($5 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$) sont gravées sur une épaisseur d'environ 2 nm, de part et d'autre de la zone d'intérêt. La gravure de la couche d'oxyde est peu profonde. Il faut éviter de graver la couche sous-jacente de TiN pour que le contact électrique inférieur (voir FIGURE 5-1) reste performant lors des commutations de résistance. Les polarisations de FORMING sont effectuées dans la fine bande de HfO_2 ($10 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$) entre les deux zones gravées. Cette région constitue une coupe qui est prélevée pour les analyses TEM. La FIGURE 5-7b) présente une image de la topographie de surface réalisée par AFM en mode contact après la gravure ionique. La rugosité de la région à polariser, entre les deux régions gravées, et la rugosité de référence, sur les côtés externes des régions gravées, sont similaires (1 à 2 nm). Le contact électrique pointe/oxyde ne devrait pas être détérioré par d'éventuels dépôts de matériaux projetés à la surface de l'oxyde lors de la gravure. La région à polariser est plane, ce qui favorise la stabilité de la pointe.

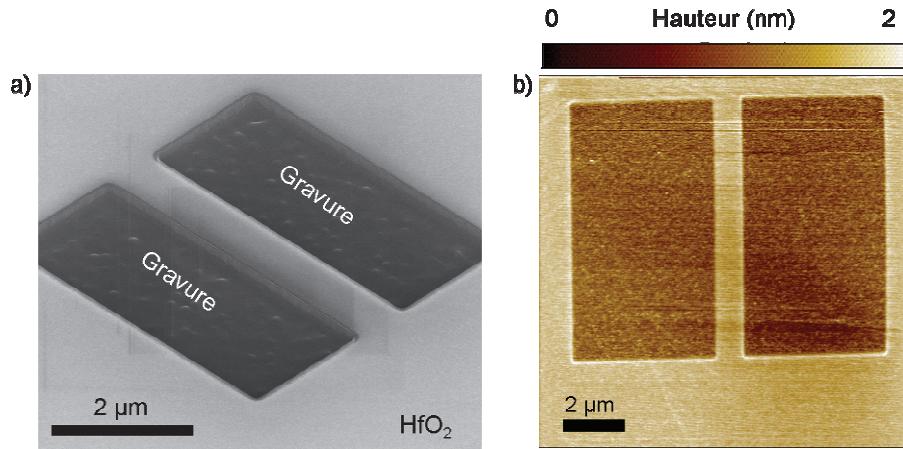


FIGURE 5-7 : Délimitation de la région à commuter par gravure FIB. Images après gravure a) FIB-SEM. b) AFM mode contact.

2 - C-AFM : La pointe AFM conductrice est positionnée en contact avec la couche de HfO_2 située entre les deux régions gravées. Les commutations de résistance sont produites en appliquant la procédure décrite précédemment (paragraphe 5.1.2). Une limitation en courant comprise entre 1 mA et 0,1 μA est appliquée. Plusieurs régions sont successivement commutées, pour cela la pointe est déplacée par pas de 500 nm dans la région à polariser, le long du barreau défini par FIB.

3 - SSRM : La localisation des régions conductrices à l'échelle nanométrique s'effectue avec des cartographies de la topographie et de la résistance de HfO_2 . La procédure est décrite dans le chapitre 4 (paragraphe 4.4.1). La pointe AFM conductrice balaye la surface de l'échantillon dans le mode contact avec une

force d'appui de quelques dizaines de microNewton. Une polarisation de LECTURE (+1 V) est appliquée sur l'électrode inférieure. La région conductrice se caractérise par une chute de la résistance mesurée. Les mesures sont effectuées sous atmosphère sèche d'azote.

4 - FIB-SEM : La préparation de la lame pour l'observation TEM est réalisée avec le FIB. La procédure est décrite dans le chapitre 4 (paragraphe 4.4.1). Les difficultés de préparation d'échantillons TEM spécifiques à notre étude y sont expliquées.

5 - TEM : Plusieurs aspects d'une région conductrice sont examinés : la morphologie (STEM-HAADF ; HR-TEM), la composition chimique et électronique (STEM-EELS).

Dans la section suivante nous appliquons ce protocole à la préparation et à l'observation TEM de deux régions conductrices (notées A et B).

5.3.2 Observations

Dans cette partie, nous étudions une première région conductrice (notée A) générée par C-AFM dans l'oxyde d'hafnium. La préparation d'échantillon TEM est brièvement décrite. Les analyses TEM mettent en évidence l'évolution de la morphologie, de la composition chimique et de la structure électronique de HfO_2 . Par ailleurs, les propriétés structurales de la région conductrice sont discutées. Enfin, en nous basant sur les mesures TEM, nous proposons un mécanisme de FORMING en accord avec le modèle le plus souvent mentionné dans la littérature. Celui-ci combine migrations ioniques et générations de lacunes d'oxygène.

Préparation de la lame TEM

Nous reprenons les points 1 à 4 du protocole décrit précédemment (5.3.1). L'échantillon TiN/ HfO_2 est tout d'abord marqué au FIB (point 1) et la polarisation de l'échantillon s'effectue par C-AFM (point 2). Les FIGURE 5-8a)-b) présentent les mesures de FORMING. Les caractéristiques $I-V_a$ (mesurée) et $I-V_e$ (calculée avec la formule $V_e = V_a - R_p I$ (5-1)), avec $R_p = 5 \text{ k}\Omega$ sont représentées. Sous la pointe, l'oxyde a commuté de l'état PRS vers l'état LRS. Le processus de FORMING se déclenche à une tension de 6 V. Ensuite, une rampe de tension de LECTURE entre 0 et 1 V est appliquée (courbe 2). A faible tension, l'intensité relativement élevée du courant traversant l'oxyde, comprise dans la gamme $10^7 \text{ A}-10^8 \text{ A}$, confirme la stabilité de l'état LRS. L'image FIB-SEM en électrons secondaires intégrée au graphique de la FIGURE

5-8a) représente la région d'intérêt après polarisation. Un contraste noir (flèche rouge) d'environ 150 nm de diamètre s'est formé au niveau de la région de basse résistance générée sous la pointe. Généralement en SEM, une variation de contraste correspond à une modification de topographie ou au stockage de charges.

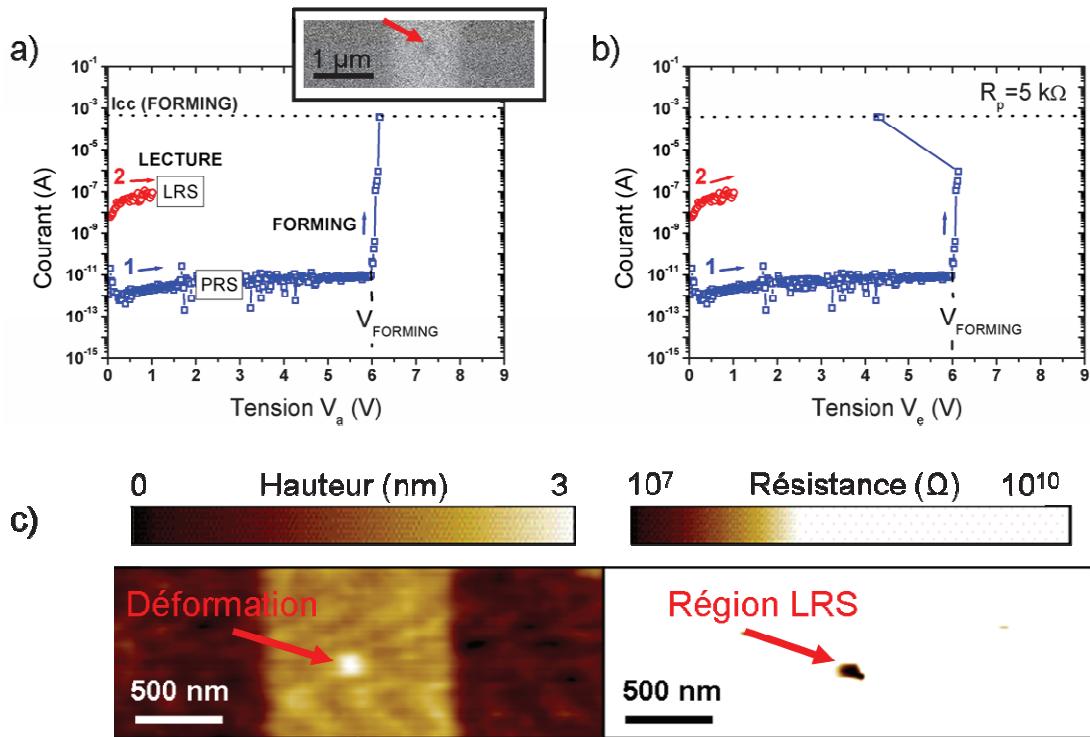


FIGURE 5-8 : a) Caractéristique électrique $I-V_a$ mesurée par C-AFM sur HfO_2 lors du processus de FORMING de la région A. Image intégrée au graphique : Vue de dessus en SEM de la région A (électrons secondaires). b) Caractéristique $I-V_e$ calculée correspondante. c) Mesure SSRM : cartographies de topographie (gauche) et de résistance (droite) mesurées à la surface de HfO_2 dans la région A.

La région conductrice est repérée par SSRM en vue du prélèvement de la lame TEM dans le FIB (point 3). La FIGURE 5-8c) présente les images de la topographie et de la résistance acquises simultanément sur la région A. Sur la cartographie de résistance (à droite), la région LRS se matérialise par un contraste sombre correspondant à une résistance de $10^7 \Omega$. Cette région de forme circulaire s'étend sur 100 nm. La dimension latérale de la région conductrice voisine 100 nm. L'intensité du courant traversant l'empilement TiN/ HfO_2 /diamant, autour de 10^{-7} A , est en accord avec la mesure de lecture de

l'intensité du courant effectuée par C-AFM à +1 V (voir courbe 2 FIGURE 5-8a)-b)). L'état électrique de l'oxyde n'a donc pas été modifié par la mesure SSRM. Le processus de RESET n'est pas déclenché. La région conductrice dans l'état LRS est entourée par la couche de HfO_2 isolante qui apparaît avec un contraste blanc. La résistance de l'oxyde dans l'état PRS (isolant) lue sur la cartographie de résistance est sous-estimée du fait de la limite de détection supérieure du module SSRM utilisé pour effectuer la mesure ($10^{10} \Omega$ à la polarisation de 1 V). Sur la cartographie de topographie (à gauche), un contraste clair, associé à une augmentation de la hauteur de la couche de HfO_2 apparaît. Un défaut circulaire de 1 nm de hauteur s'étend sur 100 nm. La position et la forme du défaut topographique et de la région conductrice coïncident. Il s'agit probablement d'une modification de la morphologie de HfO_2 associée à un changement de résistance. On ne peut cependant pas exclure un artefact de mesure, relatif au piégeage de charges. En effet, les charges peuvent créer un potentiel attractif sous la pointe. Or, pour maintenir la force d'appui de la pointe constante, la boucle de rétroaction réajuste la position de la pointe en la remontant. L'augmentation de la hauteur mesurée peut alors correspondre à un artefact de mesure. La taille du défaut topographique et de la région conductrice avoisine 100 nm^2 si on considère une forme circulaire. Cette dimension correspond à la surface de contact échantillon/pointe. Celle-ci limite la résolution de la mesure de topographie/résistance, c'est-à-dire que la dimension réelle du défaut peut être inférieure à la dimension mesurée. Par conséquent, la taille de la région conductrice sera déterminée plus précisément par TEM. La région conductrice repérée par SSRM est prélevée et amincie dans le FIB (point 4) pour être analysée en TEM (point 5).

Dans un premier temps, nous décrivons l'évolution de la morphologie et de la composition chimique de l'oxyde d'hafnium et de l'électrode de titane sous-jacente. Des images STEM-HAADF et des cartographies élémentaires STEM-EELS sont effectuées. Ensuite nous nous focaliserons sur la structure électronique et la localisation de la région d'intérêt.

Composition chimique et morphologie

Les mesures TEM sont effectuées avec le microscope Titan Ultimate de FEI opéré à une tension d'accélération des électrons de 200 keV (0,2 nA). La résolution spatiale atteint 0,5 nm. Les données sont analysées avec le logiciel Digital Micrograph de Gatan.

Le mode d'imagerie STEM-HAADF est utilisé pour étudier la morphologie de l'empilement. Dans ce mode d'imagerie, les matériaux lourds (Z élevé) et légers (Z faible) se distinguent par des contrastes clairs et sombres

respectivement. La FIGURE 5-9 présente la vue en coupe de la région A. Les couches de l'empilement Si/SiO₂/TiN/HfO₂ et les dépôts protecteurs SiOCH et Pt sont clairement identifiés. La région polarisée par C-AFM correspond à la déformation d'environ 3 nm de hauteur visible dans la couche de HfO₂. Latéralement, l'étendue de la déformation avoisine 50 nm. La morphologie de l'oxyde d'hafnium est donc modifiée par le processus de FORMING. En revanche, la morphologie des couches inférieures TiN, SiO₂ et Si est inchangée. Dans la partie gauche de la lame, à gauche de la déformation, le contraste sombre des couches diffère de la partie droite de la lame, dans laquelle le contraste est plus clair. Ce changement de contraste est probablement dû à différentes épaisseurs de lame. Comme nous l'avons souligné dans le paragraphe précédent, la préparation de la lame TEM est délicate. Le signal analysé par le détecteur HAADF (champ sombre à grand angle) augmente avec l'épaisseur de la lame car la quantité d'électrons diffusés (à grand angle) est plus importante.

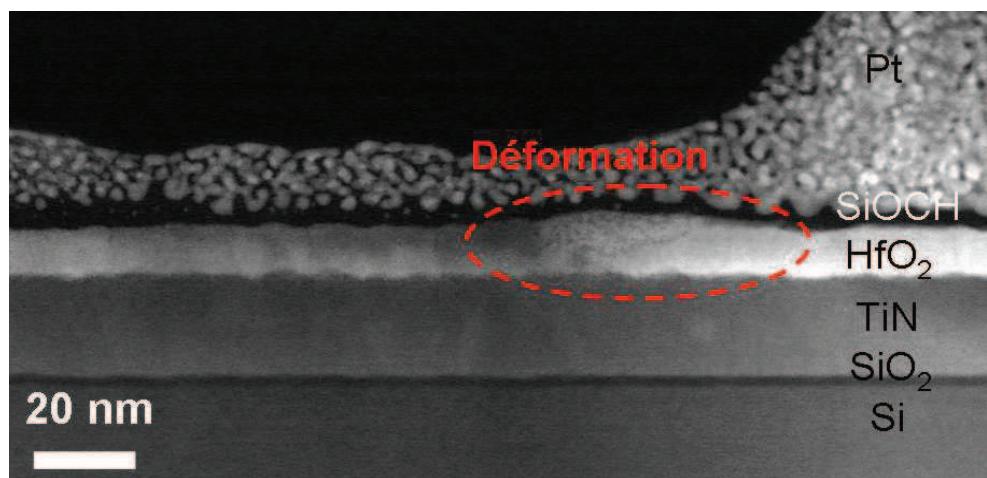


FIGURE 5-9 : Image STEM-HAADF (contraste de numéro atomique Z) de la région commutée dans l'état LRS.

La composition chimique de la région A est analysée avec des cartographies élémentaires de pertes d'énergie dans le mode STEM-EELS. Deux fenêtres de pertes d'énergie sont acquises simultanément grâce au système DualEELS de Gatan. Nous collectons d'une part les pertes importantes dans la fenêtre 250 eV-762 eV pour analyser les seuils O-K (532 eV), N-K (401 eV) et Ti-L_{2,3} (456 eV). Les concentrations atomiques relatives projetées d'oxygène, d'azote et de titane sont calculées comme indiqué dans le paragraphe 2.4.6. La sensibilité chimique avoisine 1-0,1 % at. de la matrice. Nous collectons d'autre part les pertes faibles dans la fenêtre -50 eV-462 eV pour mesurer le pic de

« zéro loss » et mesurer l'épaisseur relative de la lame TEM comme expliqué dans le paragraphe 2.4.6. Cette mesure nous permettra de comparer localement les concentrations atomiques d'oxygène en nous affranchissant des variations d'épaisseur dues à la préparation. Le temps d'exposition de chaque pixel de la caméra CCD d'acquisition est fixé à 0,3 s. La dimension des cartographies EELS en pixel est : 380 x 34. La durée d'acquisition du signal est d'environ 1h00.

La FIGURE 5-10a) présente la région de l'image STEM-HAADF de la FIGURE 5-9 balayée par le faisceau électronique lors de l'analyse chimique STEM-EELS. Les FIGURE 5-10b)-d) présentent les cartographies élémentaires d'oxygène, d'azote et de titane. La différence d'amincissement entre la partie de la lame située à gauche de la déformation et à droite impacte les cartographies chimiques. Un contraste sombre apparaît donc sur la partie gauche des FIGURE 5-10b)-d) car le faisceau électronique interagit avec une faible quantité d'atomes d'oxygène, d'azote et de titane. Néanmoins, la région d'intérêt est située sur la partie droite de la lame, où le contraste est plus élevé. Dans la cartographie d'oxygène de la FIGURE 5-10b), le contraste bleu foncé au niveau de la déformation dans HfO_2 indique une région pauvre en oxygène. Cette région est localisée en haut de la couche d'oxyde et s'étend latéralement sur environ 20 nm. La concentration atomique en oxygène en dehors de cette région (contraste bleu clair) est homogène. La déplétion en oxygène dans HfO_2 observée ici concorde avec les cartographies élémentaires d'oxygène publiées récemment par Panasonic sur une cellule mémoire OxRRAM à base de TaO_x [27]. Par ailleurs, l'absence d'oxygène au niveau de l'électrode de TiN indique que les atomes d'oxygène manquant dans HfO_2 n'ont pas migré vers le bas de l'empilement. Il est probable qu'ils se soient déplacés vers l'électrode de diamant (potentiel positif). La FIGURE 5-10c) et la FIGURE 5-10d) présentent la répartition des atomes d'azote et de titane qui composent l'électrode inférieure de l'empilement. L'absence de TiN dans la couche d'oxyde d'hafnium, dans l'axe de la région conductrice, indique que la migration de matériau métallique en provenance de l'électrode inférieure n'a pas eu lieu et ne peut donc pas expliquer la conduction.

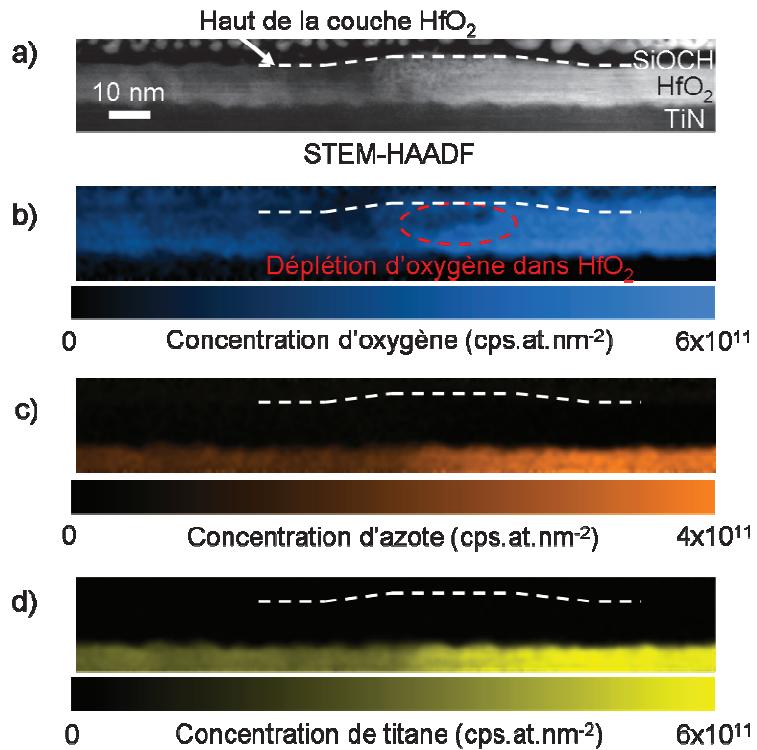


FIGURE 5-10 : a) Image STEM-HAADF de la région A analysée en EELS. Cartographies chimiques STEM-EELS de la région A: b) Oxygène. c) Azote d) Titane.

La déplétion en oxygène est mesurée plus précisément avec un profil de concentration atomique mesuré horizontalement. Pour s'affranchir des variations d'épaisseur, les mesures sont effectuées dans une région homogène. L'épaisseur relative de l'échantillon est calculée grâce au pic de « zéro loss ». La FIGURE 5-11 compare les profils d'épaisseur relative et de concentration en oxygène mesurés horizontalement le long de la ligne en pointillée dans la région d'intérêt (image intégré au graphique). Les mesures sont effectuées dans la région pauvre en oxygène (contraste bleu sombre) et dans la région de référence avoisinante riche en oxygène (contraste clair). Il n'y a pas de corrélation entre le profil d'épaisseur relative et la concentration en oxygène. L'épaisseur est homogène dans les régions analysées. Nous pouvons donc établir que la variation de la composition chimique ne correspond pas à une chute d'épaisseur de la lame liée à la préparation FIB mais bien à une évolution de la composition chimique du matériau. Ainsi, l'appauvrissement en oxygène est estimé à 40%.

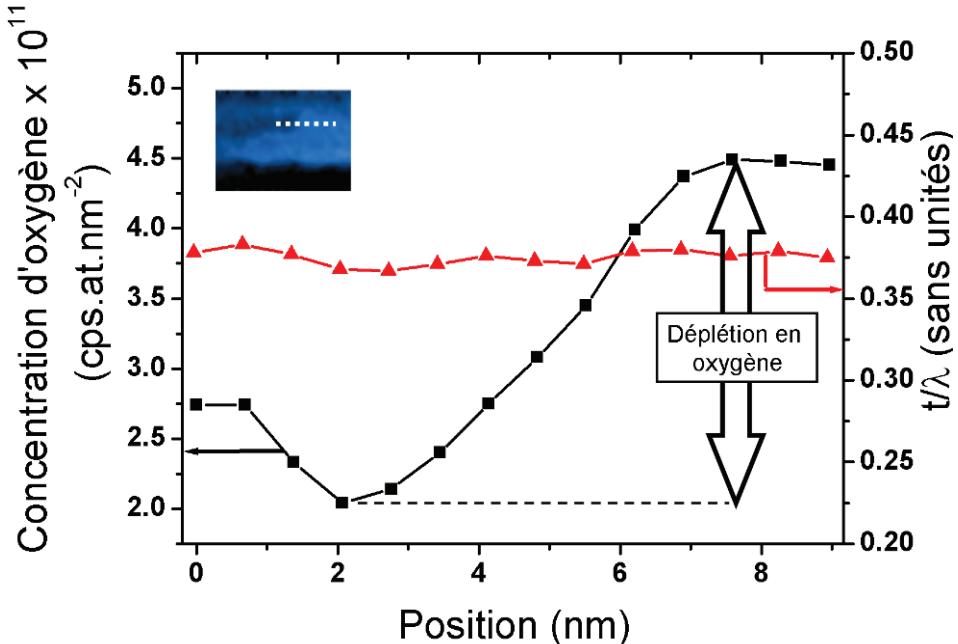


FIGURE 5-11 : Profils d'épaisseur relative et de concentration d'oxygène mesurés le long de la ligne en pointillée dans l'image intégrée au graphique. Image intégrée au graphique : Cartographie d'oxygène mesurée dans HfO_2 (région A).

A présent nous analysons la région déficiente en oxygène plus en détails. Nous montrons que les modifications de la composition chimique de HfO_2 sont corrélées à des modifications de la structure électronique qui expliquent probablement la conduction dans l'état LRS. Les variations de structure électronique sont localisées et mesurées avec des cartographies, obtenues par traitement des seuils de pertes d'énergie O-K mesurés sur la cartographie élémentaire d'oxygène (FIGURE 5-10b)).

Structure électronique

La forme des spectres EELS est sensible aux variations locales d'environnement chimique mais elle traduit aussi les modifications locales de la structure électronique. Nous analysons les spectres de pertes d'énergie du seuil O-K mesurés dans l'oxyde d'hafnium. La FIGURE 5-12 présente les spectres bruts extraits de la cartographie d'oxygène de la FIGURE 5-11. Deux zones sont analysées le long de la ligne en pointillés, dans la région de référence riche en oxygène (notée HfO_2) et dans la région déficiente en oxygène (HfO_{2-x}). Dans la région de référence, le seuil O-K (534 eV) comporte deux contributions (pics à

I et II, séparés de 3 eV). Ce dédoublement est typique d'une couche de HfO_2 cristalline [108-112]. La forme complexe de ce spectre a été interprétée par Stemmer, *et al.* [109] en utilisant la théorie du champ cristallin. Les pertes d'énergie enregistrées correspondent aux transitions électroniques des niveaux de cœur O 1s vers la bande de conduction. Ainsi, le seuil O-K reflète les états inoccupés de la bande de conduction de HfO_2 , c'est-à-dire principalement les états Hf 5d inoccupés [52, 100]. Pour des polyèdres Hf-O, avec 7 à 8 atomes d'oxygène autour de l'Hf, les bandes 5d des ions Hf^{4+} se séparent en deux sous-bandes (e_g et t_{2g}) sous l'effet du champ électrique généré par les ligands chargés O^{2-} . En conséquence, le dédoublement du seuil O-K traduit la levée de dégénérescence énergétique des états inoccupés 5d de la bande de conduction.

Dans la région déficiente en oxygène, l'intensité du seuil O-K, mesurée au-dessus du bruit de fond, est inférieure à la région de référence. Cette observation s'accorde avec la diminution du nombre d'atomes d'oxygène présents. Par ailleurs, la forme du spectre diffère fortement de la région de référence. La structure double s'élargie et un pic large se forme. Comme nous allons l'exposer, l'élargissement du seuil O-K reflète la modification de la structure électronique de HfO_2 lorsqu'il est sous-oxydé :

(i) La dégradation de la symétrie locale autour des ions Hf^{4+} provoquée par la déplétion d'oxygène modifie la structure électronique de la bande de conduction constituée des états Hf 5d. Stemmer, *et al.* ont étudié la forme du seuil O-K dans des alumates d'oxyde d'hafnium ($\text{Hf}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{2-x/2}$). Lorsque la couche est cristalline la structure double est apparente. En revanche, lorsque la couche est amorphe, la structure double s'atténue. Les composantes I et II s'élargissent. Les auteurs interprètent ce changement de forme par le désordre atomique dans la couche amorphe. Localement, dans la phase amorphe, la variation du nombre d'atomes O^{2-} coordonnés aux atomes Hf^{4+} crée des ruptures de symétrie des arrangements atomiques Hf-O. En conséquence, le champ cristallin produit par les ligands O^{2-} est modifié et le seuil O-K est impacté.

(ii) Les lacunes d'oxygène sont corrélées à la création d'états électroniques inoccupés dans la bande interdite. La structure fine du seuil O-K n'est pas limitée aux composantes I et II. Nous observons un épaulement (pic III à basse énergie) et une nouvelle composante (pic IV entre les pics I et II). La forme complexe du spectre suggère que des effets supplémentaires s'ajoutent aux modifications électroniques de la bande de conduction. Ces composantes sont observées en présence de dopants, susceptibles d'introduire des états d'énergie dans la bande interdite (Ta [112], défauts d'oxygène [111]). En nous appuyant sur l'étude de Baik, *et al.* [111] nous attribuons l'épaulement III à basse énergie à la formation d'états d'énergie dans le gap en présence de lacunes d'oxygène. La transition électronique des électrons de la couche O-K vers les états du gap requiert moins d'énergie que la transition vers la bande de conduction. L'épaulement apparaît donc aux faibles pertes d'énergie. La phase sous-oxygénée

comporte donc des pièges électroniques dans la bande interdite. La composante IV n'est pas encore identifiée. Cependant, il faut noter que lorsque le degré de coordination de Hf est diminué (couche amorphe), l'écart entre les pics I et II se comble [110]. Ce phénomène a également été observé pour ZrO_2 , mais dans ce cas, des défauts d'oxygène sont introduits par dopage à l'yttrium [113]. A l'instar de la composante III, la composante IV pourrait donc être associée à la présence de défauts d'oxygène qui modifient la structure électronique de HfO_2 localement. Cependant, actuellement, ce changement est plus difficile à expliquer dans le cas de la composante IV.

En conclusion, le processus de FORMING a provoqué une forte déplétion en oxygène, ce qui conduit à la formation d'un sous-oxyde. La symétrie locale est dégradée dans les polyèdres Hf-O en raison de la formation de lacunes d'oxygène. L'évolution de la structure fine qui en résulte témoigne des modifications électroniques de HfO_2 . La structure électronique de la bande de conduction est modifiée et des états d'énergie inoccupés se forment dans le gap. Ces états d'énergie pourraient expliquer la conduction locale de l'oxyde d'hafnium. Dans la suite, nous les localisons afin de confirmer la corrélation entre lacunes d'oxygène et formation d'états dans le gap.

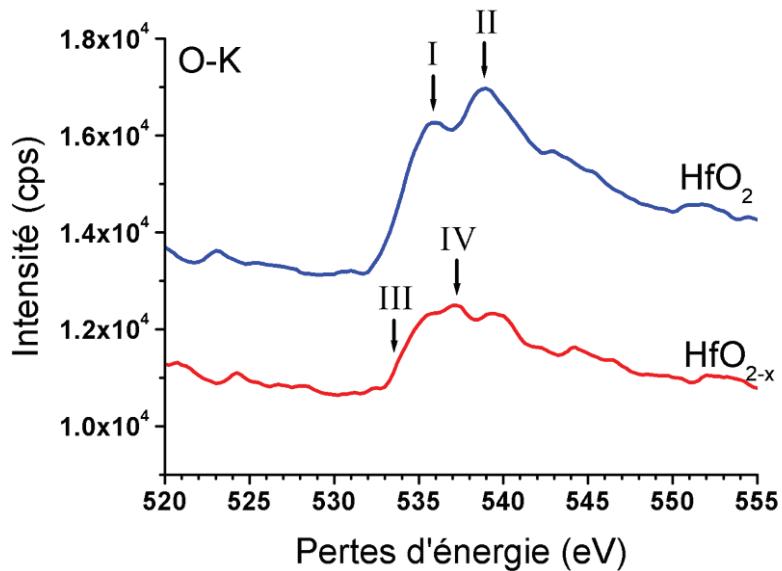


FIGURE 5-12 : Spectres EELS des seuils O-K mesurés dans les régions riches (HfO_2) et pauvres (HfO_{2-x}) en oxygène. Les mesures sont réalisées dans des régions de même épaisseur

La structure fine des seuils des pertes d'énergie O-K est cartographiée afin d'obtenir une information localisée de la structure électronique du matériau. Les spectres EELS mesurés en chaque point de l'image de la FIGURE 5-10a), sont modélisés avec la méthode MLLS qui consiste à réaliser une combinaison linéaire de spectres de référence pour reproduire les spectres mesurés [114]. La routine est installée dans le logiciel utilisé pour analyser les données TEM de cette thèse (Gatan Digital Micrograph). Les seuils de référence O-K, notés S_{O-K} (HfO₂/HfO_{2-x}/SiOCH/TiN), sont extraits dans les régions contenant les composés HfO₂, HfO_{2-x}, SiOCH et TiN sur la gamme de pertes d'énergie 480 eV-600 eV. Ils sont présentés dans la FIGURE 5-13. Le seuil du silicium oxydé (\sim 538 eV) ne comporte qu'une composante et sa position est décalée vers les hautes pertes d'énergie comparé au seuil de l'oxyde d'hafnium (\sim 534 eV) [110]. La faible intensité du seuil de pertes d'énergie mesuré dans le titane indique que TiN n'est pas oxydé. Ensuite, les spectres mesurés en chaque point de l'image, notés S_{O-K} , sont modélisés comme une combinaison linéaire des spectres de référence dans la gamme de pertes d'énergie 480 eV-600 eV selon l'équation suivante:

$$S_{O-K} = a \times S_{O-K}(HfO_2) + b \times S_{O-K}(HfO_{2-x}) + c \times S_{O-K}(SiOCH) + d \times S_{O-K}(TiN) \quad (5-2)$$

Où a, b, c et d sont des coefficients qui traduisent l'importance relative du seuil O-K mesuré par rapport au spectre de référence.

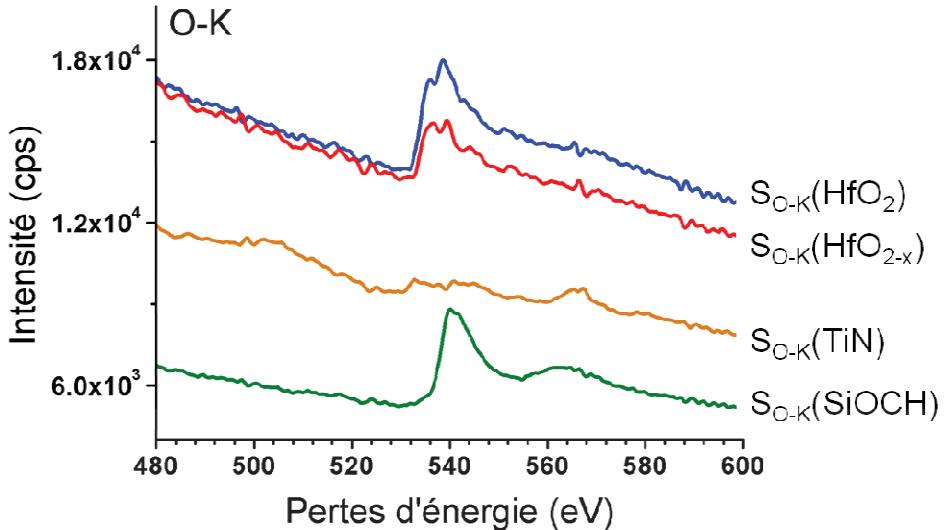


FIGURE 5-13 : Spectres de référence mesurés dans la gamme d'énergie 480 eV-600 eV dans les régions HfO_2 , HfO_{2-x} , TiN et SiOCH.

Les coefficients a, b, c et d sont cartographiés dans la FIGURE 5-14. Ces cartographies traduisent la localisation des états électroniques inoccupés des composés HfO_2 , HfO_{2-x} , TiN et SiOCH. L'intensité des pixels traduit l'importance de ces états par rapport au spectre de référence déterminé précédemment (FIGURE 5-13). La structure électronique de référence de HfO_2 est cartographiée dans la FIGURE 5-14a). L'intensité du coefficient a est importante dans la couche de HfO_2 , à l'exception de la région sous-oxydée HfO_{2-x} . Dans cette région, la structure électronique de l'oxyde d'hafnium est modifiée. La structure électronique de référence de HfO_{2-x} est cartographiée dans la FIGURE 5-14b). Une région au contraste clair est localisée dans la région sous-oxydée associée aux défauts électroniques de la FIGURE 5-14a). L'intensité du coefficient b est plus importante dans cette région que dans la couche de HfO_2 environnante. Ainsi, les cartographies a et b sont complémentaires et indiquent que les lacunes d'oxygène étendues formées dans la région polarisée sont corrélées à la modification de la structure électronique de HfO_2 . La formation de défauts électroniques étendus suggère la formation d'une quantité conséquente d'états inoccupés dans la bande interdite. Ainsi, la formation d'une sous-bande de conduction dans la bande interdite pourrait expliquer la conduction dans la phase HfO_{2-x} . Notre hypothèse est confortée par les simulations *ab-initio* de la référence [101], discutée dans le paragraphe 4.3.2 du chapitre 4). Si la quantité de lacunes d'oxygène considérée est importante, les états d'énergie inoccupés se multiplient et forment une bande de conduction dans le gap.

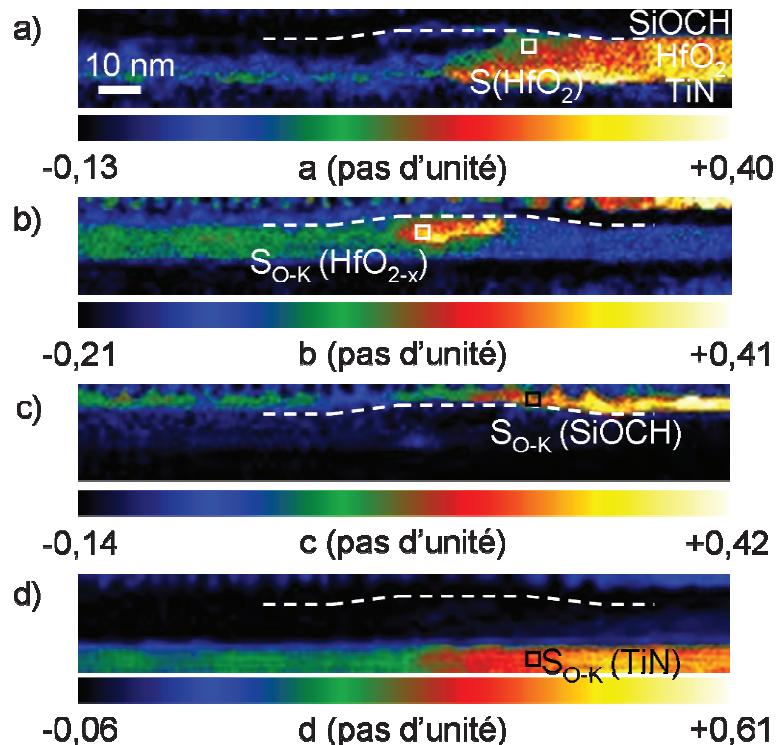


FIGURE 5-14 : Cartographie des coefficients utilisés pour la modélisation MLLS des spectres EELS dans la gamme de pertes d'énergie 480 eV-600 eV.

En conclusion, nous avons mesuré des modifications de la morphologie, de la composition chimique et de la structure électronique de HfO_2 après FORMING. La formation d'une déplétion en oxygène est associée à la formation d'états électroniques inoccupés dans la bande interdite. Etant donné l'étendue des défauts d'oxygène, la formation d'une sous-bande de conduction est probable.

Discontinuité de la région conductrice

Nous avons associé la région conductrice à la déplétion d'oxygène et à la modification de la structure électronique de HfO_2 . La région conductrice s'étend sur 20 nm latéralement et se localise plutôt en haut de la couche d'oxyde d'hafnium. Pour obtenir des informations complémentaires sur la localisation de cette zone conductrice, nous analysons la structure cristalline de HfO_2 par TEM. Les mesures sont effectuées avec le microscope JEM 2010-FEF de JEOL opéré à 200 kV (courant d'émission électronique $\sim 90 \mu\text{A}$).

L'image HR-TEM de la région polarisée est présentée dans la FIGURE 5-15. La présence des plans cristallins indique que la couche d'oxyde d'hafnium ne s'amorphise pas lors du passage du courant (haute température). Les joints de grains sont marqués en trait discontinu. Pour localiser la région conductrice nous comparons cette image à la cartographie d'oxygène (FIGURE 5-10b)). La taille latérale (~ 20 nm) et la position (en haut de la couche) du grain central (noté HfO_{2-x}) coïncident avec la déplétion d'oxygène. Les régions riches en oxygène correspondent aux grains voisins (notés HfO_2). Plusieurs études rapportent que la formation du claquage diélectrique à préférentiellement lieu au niveau des joints de grains [104-105]. Or, la dimension du chemin de conduction mesurée ici, autour de 10-20 nm [41-43], ainsi que les bonnes performances de rétention de l'état LRS ne peuvent pas s'expliquer si la région est limitée aux joints de grains (généralement quelques nm). Notre étude montre qu'en réalité la région conductrice est plus étendue, en accord avec la référence [115]. Le grain de HfO_2 déficient en oxygène assure probablement la conduction lors du processus de FORMING. Sa discontinuité vers le bas de la couche de HfO_2 explique la discontinuité de la région pauvre en oxygène. La forme et la direction de croissance du grain associé à la préparation au FIB peut l'expliquer. Dans notre étude, avant prélèvement au FIB, ce joint de grain est peut-être fin à l'interface HfO_2 /diamant et large à l'interface HfO_2 /TiN. La constriction du grain dans le bas de la couche d'oxyde d'hafnium a probablement été détruite lors de l'amincissement de la coupe TEM au FIB. Une autre possibilité est que le grain est orienté dans une direction non perpendiculaire aux couches. Il se trouve alors partiellement en dehors du plan de la coupe FIB. La préparation d'échantillon TEM dans le cadre de notre étude est particulièrement difficile, par manque de repères comme nous l'avons exposé dans le paragraphe 4.4.1. Une autre possibilité pour expliquer la discontinuité de la déplétion d'oxygène à l'interface TiN/ HfO_2 est simplement que la déplétion d'oxygène est plus faible à ce niveau là. Il faut noter que le FORMING endommage l'échantillon. A l'interface TiN/ HfO_2 , à l'intersection des trois joints de grains, une région amorphe apparaît, ce qui témoigne d'une forte élévation de la température localement sous l'effet d'une densité de courant importante. L'amorphisation apparaît également à la surface de HfO_2 . Dans ce cas elle est associée à une déformation de la surface. La couche s'amorphise probablement sous l'effet d'accumulation d'oxygène et donc du désordre à l'interface pointe AFM (polarisée positivement)/ HfO_2 .

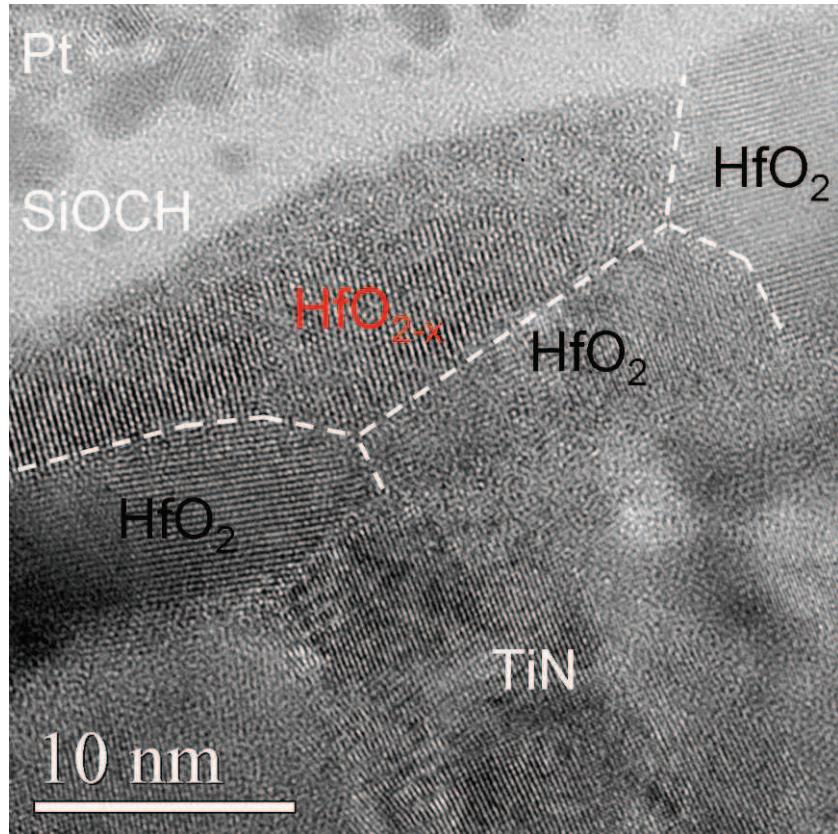


FIGURE 5-15 : Image HR-TEM de la région de HfO_2 polarisée.

5.3.3 Modélisation

A partir des résultats TEM, nous proposons un mécanisme de FORMING de l'oxyde d'hafnium. Le modèle implique des migrations ioniques associées à des modifications de structure électronique via la formation de lacunes d'oxygène. Notre modèle confirme celui proposé par Waser, *et al.* [15, 18].

La FIGURE 5-16 présente le mécanisme proposé pour l'oxyde d'hafnium dans la structure TiN/ HfO_2 /Diamant. Nous négligeons les déplacements atomiques par dissipation d'effet Joule lors du passage du courant dans l'oxyde. Seuls les déplacements ioniques sous l'effet du champ électrique sont considérés. Les atomes d'oxygène et les lacunes sont indexées avec la notation de Kröger-Vink [51], comme expliqué dans le paragraphe 1.3.2. Avant la polarisation (a), HfO_2 est dans l'état initial isolant (PRS). Nous négligeons les défauts initialement présents pour simplifier le modèle, c'est-à-dire que nous considérons le cristal parfait constitué d'atomes O_0 . Lors de la polarisation de l'empilement

en dessous de la tension de claquage, les ions O^{2-} se déplacent légèrement dans le sens du potentiel positif, dans la direction du champ électrique. A la tension de claquage $V_{FORMING}$ (b), le champ électrique est suffisant pour rompre les liaisons Hf-O, dans une région localisée de l'oxyde. Les ions O^{2-} libres se déplacent vers les sites interstitiels du réseau cristallin, en direction du potentiel positif, parallèlement au champ électrique. Dans cette configuration, les lacunes d'oxygène ($V_O^{••}$) sont stables et s'accumulent au sein de l'oxyde pour créer le chemin de conduction [52]. Lorsque les ions O^{2-} atteignent l'interface oxyde/électrode, ils sont transformés en oxygène moléculaire O_2 . La formation des lacunes d'oxygène est résumée par l'équation suivante :



L'oxygène peut également être stocké à l'électrode par formation d'un oxyde métallique. Ainsi, la coordination des ions Hf^{4+} diminue, ce qui conduit à la formation d'un sous-oxyde (HfO_{2-x}) riche en lacunes d'oxygène. Cette phase est conductrice (état de résistance LRS), en raison de la formation d'une sous-bande de conduction dans la bande interdite de l'oxyde d'hafnium. Nous ne pouvons pas exclure qu'une partie des électrons soit redistribuée au niveau des atomes d'hafnium. Les ions Hf^{4+} peuvent alors être réduits en hafnium métallique. La phase conductrice se forme préférentiellement au niveau de l'électrode polarisée négativement. Cette région est la plus pauvre en oxygène, en raison du sens de déplacement des atomes O^{2-} vers l'électrode au potentiel positif. La phase conductrice croît en direction du potentiel positif. Lorsque les électrodes sont court-circuitées (c) par la phase conductrice, les migrations anioniques s'arrêtent, en raison de la chute de potentiel à travers l'oxyde.

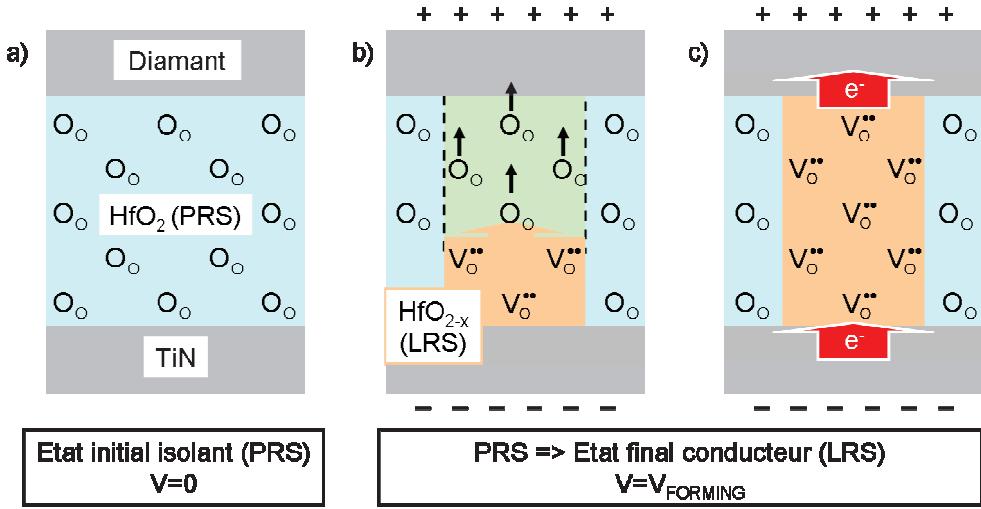


FIGURE 5-16 : Modélisation de mécanisme de FORMING et de la conduction de l'état de résistance LRS associé dans HfO_2 .

En résumé, pour l'oxyde d'hafnium, nous confirmons le modèle proposé dans la littérature pour expliquer le processus de FORMING et la conduction associée. Notre modèle est appuyé avec des mesures expérimentales à l'échelle nanométrique. Dans la région A, nous avons observé une déformation morphologique, électrique et chimique de la région polarisée. Dans la suite, nous montrons que ces modifications varient en fonction de la région d'oxyde polarisée.

5.4 Défaillance du claquage diélectrique partiellement réversible

Dans cette section, nous montrons que l'oxyde d'hafnium comporte des régions privilégiées pour générer le FORMING. Dans certaines régions, la polarisation génère des modifications amplifiées, qui pourraient correspondre à un claquage diélectrique irréversible. Dans ce cas, le mécanisme de FORMING est défaillant. En TEM, nous étudions une seconde région conductrice (notée B) fortement dégradée par rapport à la région A. Par des mesures C-AFM nous confirmons que l'amplitude des dégâts varie avec la région d'oxyde polarisée.

5.4.1 Observations

Tout d'abord, nous présentons les observations TEM réalisées sur une région polarisée fortement dégradée. Le protocole de préparation d'échantillon et d'observation est le même que pour la région A.

Préparation lame TEM

Pour générer la région conductrice B, la pointe AFM utilisée précédemment a été déplacée de plusieurs microns le long de la bande de HfO₂ entre les deux motifs gravés (voir FIGURE 5-7). Les FIGURE 5-17a)-b) présentent les caractéristiques de changement de résistance $I-V_a$ et $I-V_e$ (FORMING et LECTURE). Le processus de FORMING (courbe 1) s'effectue à la tension de 7,3 V. Cette valeur est plus élevée que pour la région A (6 V), ce qui suggère l'amplification des dégâts. Comme le montre l'étape de LECTURE (courbe 2), réalisée à faible tension, l'état de faible résistance est conservé. Sur l'image SEM intégrée à la FIGURE 5-17a), un contraste sombre d'environ 250 nm de diamètre apparaît après polarisation. La FIGURE 5-17c) présente les cartographies de topographie et de résistance mesurées par SSRM sur le point commuté. Le contraste sombre de la cartographie de résistance (à droite) correspond à une région LRS localisée ($10^5 \Omega$). La couche d'oxyde voisine est dans l'état isolant ($10^{10} \Omega$, limite supérieure de détection du module SSRM). La résistance de la région conductrice B est de deux ordres de grandeur plus faible par rapport à celle de la région conductrice A ($\sim 10^7 \Omega$). L'état conducteur pourrait être permanent. Sur la cartographie de topographie (à droite), un contraste clair correspondant à une déformation d'environ 8 nm de hauteur apparaît. Le défaut de topographie et la région de faible résistance localisés sont corrélés. L'importance du défaut mesuré est supérieure à celui de la région A ($\sim 1 \text{ nm}$).

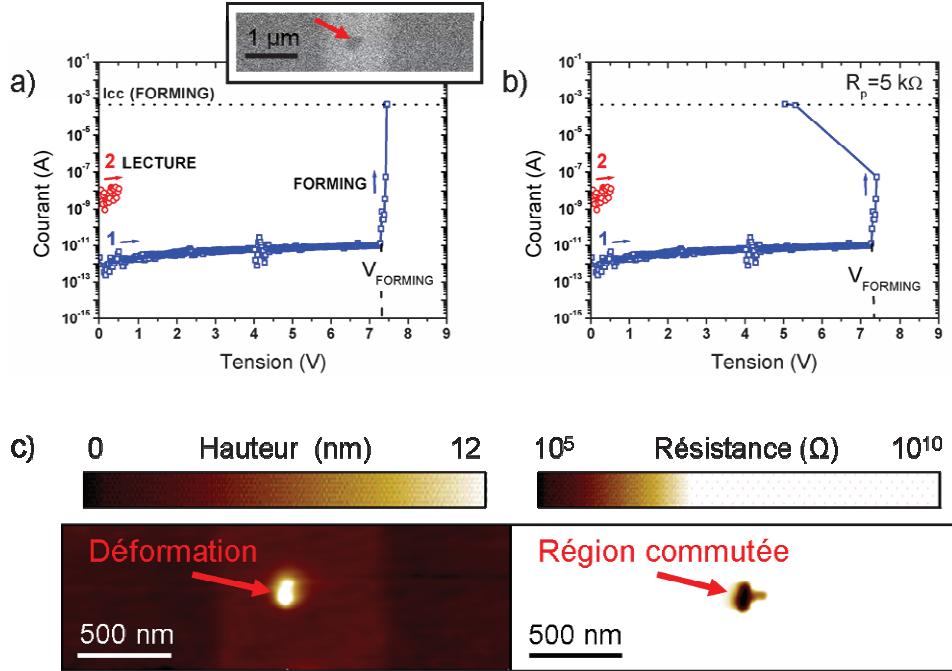


FIGURE 5-17 : a) Caractéristique électrique $I-V_a$ mesurée par C-AFM sur HfO_2 lors du processus de FORMING de la région B. Image intégrée au graphique : Vue de dessus FIB-SEM de la région B. b) Caractéristique $I-V_e$ calculée correspondante. c) Mesure SSRM : cartographies de topographie (gauche) et de résistance (droite) de la région B post-FORMING.

Composition chimique et morphologie

La morphologie et la composition chimique de la région commutée B sont analysées en TEM. Nous utilisons le microscope Titan Ultimate de FEI opéré à une tension d'accélération des électrons de 200 keV (0,2 nA). La résolution spatiale atteint 0,5 nm. Les données sont analysées avec le logiciel Digital Micrograph de Gatan.

La FIGURE 5-18 présente l'image STEM-HAADF de la région commutée vue en coupe. Le contraste varie avec le numéro atomique Z des éléments sondés. Un dépôt de matériau de contraste clair (15 nm x 150 nm) recouvre la couche d'oxyde localement. Le contraste clair est similaire à celui de la couche de HfO_2 sous-jacente. Dans la couche de HfO_2 , le contraste clair s'assombrit par endroit, dans l'axe du dépôt de surface. Le contraste sombre peut être associé à un manque de matériau ou à une modification de numéro atomique Z , par exemple causé par la migration d'éléments légers dans la couche. Cependant, étant donné que les contrastes observés dans la couche de surface et dans HfO_2 sont parfaitement symétriques, on peut supposer que le

dépôt pourrait plutôt correspondre à la migration de HfO_2 en surface. Cette hypothèse est à vérifier par analyse chimique. Les couches de TiN, SiO_2 et Si ne sont pas déformées et ne présentent pas de variations de contraste, ce qui indique que leur composition est homogène.

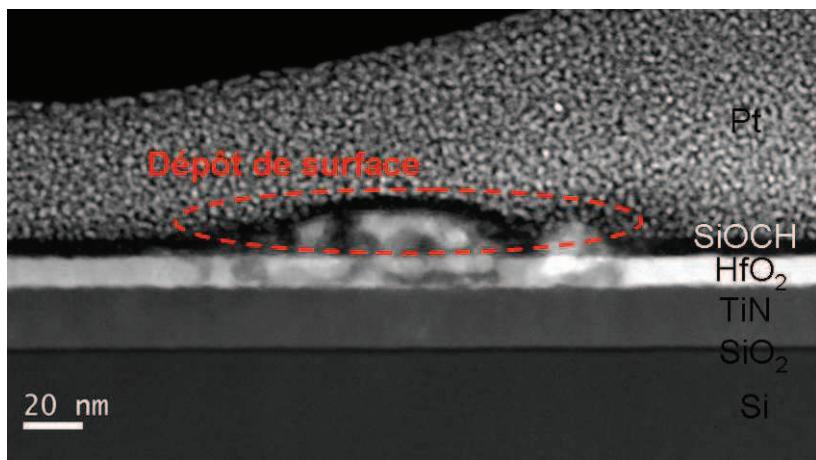


FIGURE 5-18 : Image STEM-HAADF (contraste de numéro atomique Z) de la région B commutée électriquement vers un état LRS.

La composition chimique de la région conductrice B est analysée avec des cartographies élémentaires de pertes d'énergie dans le mode STEM-EELS. Comme pour la région conductrice A, nous calculons les concentrations atomiques relatives projetées de l'oxygène, de l'azote et du titane. Nous collectons les pertes importantes dans la fenêtre 250 eV-762 eV pour analyser les seuils O-K (532 eV), N-K (401 eV), Ti-L_{2,3} (456 eV). La sensibilité chimique avoisine 1-0,1 % at. de la matrice. Le temps d'exposition de chaque pixel de la caméra CCD d'acquisition est fixé à 0,4 s. La dimension des cartographies EELS en pixel est : 236x53. La durée d'acquisition du signal est d'environ 2h00.

La FIGURE 5-19 présente des cartographies de composition chimique de la région conductrice. L'image STEM-HAADF de la FIGURE 5-19a) montre la région balayée par le faisceau électronique lors de l'analyse chimique. Dans la FIGURE 5-19b), les contrastes bleu foncé au niveau de la déformation dans HfO_2 indiquent des régions pauvres en oxygène. Ces régions correspondent aux contrastes sombres de la FIGURE 5-19a). Les FIGURE 5-19c) et FIGURE 5-19d) présentent la répartition des atomes d'azote et de titane qui composent l'électrode inférieure de l'empilement. L'absence de TiN dans la couche d'oxyde indique que la migration de matériau métallique en provenance de l'électrode inférieure n'a pas eu lieu.

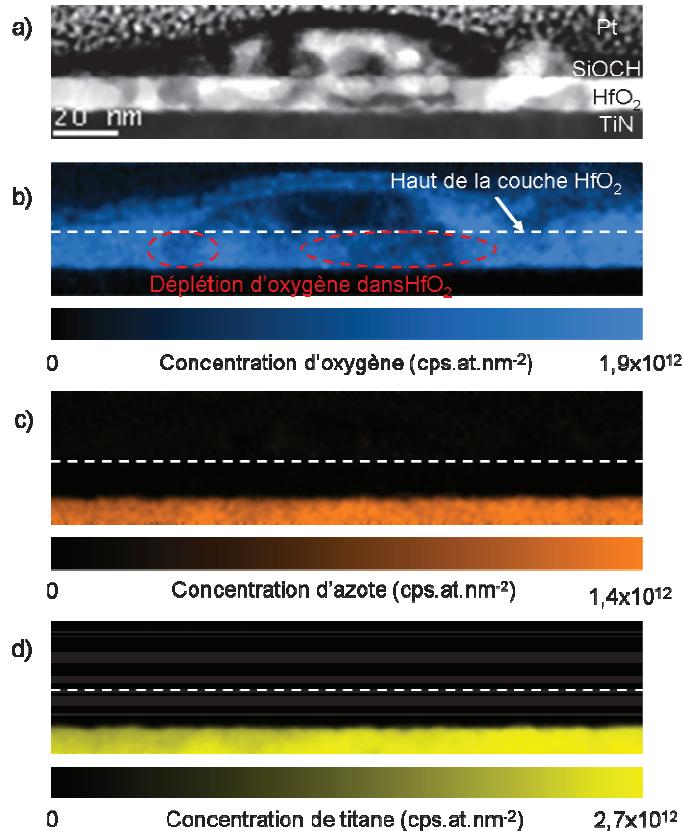


FIGURE 5-19 : a) Image STEM-HAADF de la région B analysée en EELS. Cartographies chimiques STEM-EELS de la région commutée B: b) Oxygène. c) Azote d) Titane.

Pour confirmer la composition du dépôt de surface (Hf), une analyse chimique complémentaire est nécessaire. Le choix de la mesure EDX est justifié par le numéro atomique ($Z=72$) élevé de l'hafnium. Les éléments lourds provoquent des signaux EELS à des pertes d'énergie trop élevées pour être mesurées. Les mesures sont effectuées avec le microscope JEM 2010-FEF de JEOL opéré à 200 kV (courant d'émission électronique $\sim 90 \mu\text{A}$). Le temps d'exposition de l'échantillon au faisceau focalisé est fixé à 60 s. La résolution spatiale théorique approche 1 nm et la limite de détection chimique est dans la gamme 0,1-1% at. du volume analysé.

La FIGURE 5-20 présente une mesure spectroscopique STEM-EDX, réalisée dans le dépôt de surface. Les raies sont indexées à partir de la référence [65]. La présence d'hafnium dans le dépôt de surface est mise en évidence par la raie d'émission X $\text{Hf-M}\alpha_1$ (1,6446 keV). La raie $\text{Cu-L}\alpha_{1,2}$ (0,9297 keV) et $\text{Cu-L}\beta_1$ (0,9298 keV) du cuivre du spectre ne sont pas liées à la région analysée mais plutôt au support de la lame TEM. Comme l'hafnium est un élément lourd, il

diffuse les électrons dans toutes les directions de l'espace. Le support en cuivre sur lequel est déposée la lame est impacté par les électrons diffusés. La raie Ti-K α_2 (4,5049 keV) n'est pas détectée. L'électrode inférieure de TiN n'a pas migré vers la surface de HfO₂.

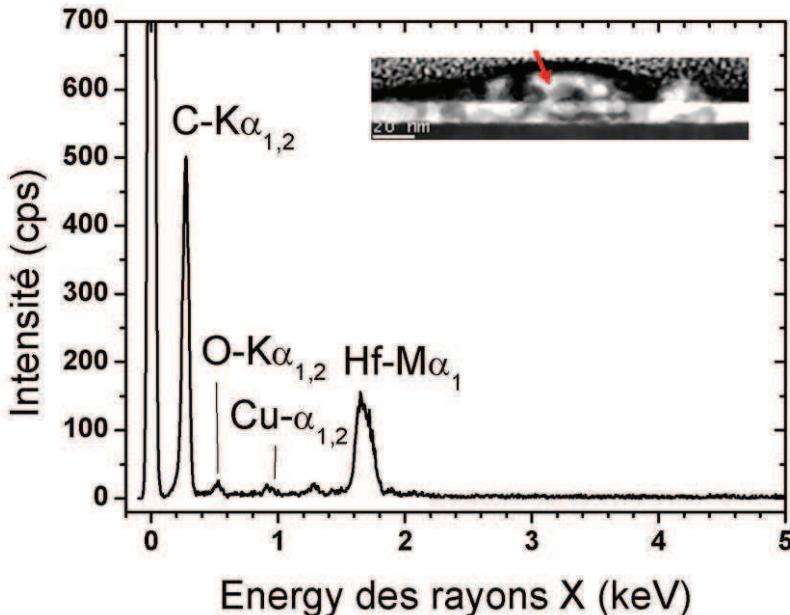


FIGURE 5-20 : Spectre EDX réalisé au dessus de la couche HfO₂ commutée. Image intégrée au graphique : Vue en coupe STEM-HAADF de la région analysée (flèche rouge).

En conclusion, les régions conductrices A et B ont été générées dans les mêmes conditions (échantillon, pointe AFM et courants limite identiques). Pour la région A, nous observons des changements de résistance, morphologie et composition chimique modérés comparés à la région B. La région B mets en avant un comportement défaillant du processus de FORMING. Notons que la tension de FORMING est plus élevée pour la région B (7,3 V) que pour la région A (6 V). L'importance de l'endommagement de HfO₂ semble varier avec la région testée et la tension de FORMING associée à cette région. En effet, la différence dans le protocole expérimental de changement de résistance des régions A et B est la position de la pointe AFM conductrice en contact avec HfO₂.

Dans le paragraphe suivant, nous confirmons que la tension de FORMING varie localement en fonction de la région d'oxyde polarisée. Les

mesures s'effectuent durant la même série de mesures, pour garantir les mêmes conditions expérimentales.

5.4.2 Dispersion de la tension de claquage diélectrique à l'échelle nanométrique

Ici nous comparons les tensions de déclenchement du claquage diélectrique en fonction de la localisation de la pointe AFM à la surface de HfO_2 . Nous considérons, en plus des régions A et B étudiées précédemment, des régions complémentaires C, D, E, F et G.

Les régions C, D, E, F et G sont générées sur le même échantillon que les régions A et B durant la même session de mesures, avec la même pointe AFM. Une image de la topographie mesurée par AFM dans le mode contact après la polarisation des régions A à G est présentée dans la FIGURE 5-21a). La distance séparant les régions analysées est d'environ 500 nm. Toutes les régions présentent des défauts de topographie. Les caractéristiques $I-V_a$ mesurées par C-AFM pour les régions A à G sont présentées dans la FIGURE 5-21b). Le courant limite utilisé varie entre 1 mA (région C), 500 μA (régions A, B, D, E) et 1 μA (région F, G). La dispersion des tensions de claquage diélectrique est importante. La région A présente la plus basse tension de FORMING (6 V). Les régions B et D nécessitent des tensions de claquage un peu plus élevées, 7,5 V et 8 V respectivement. La région C présente un comportement différent des autres points analysés : le premier événement observé est instable et deux caractéristiques de FORMING apparaissent. Les régions C, E, F et G commutent à des tensions élevées, autour de 10 V ou au-delà de 15 V. Ainsi, la position de la pointe, et probablement sa dégradation progressive, affectent la tension de claquage. Ces résultats sont en accord avec l'étude de M. Lanza, *et al.* [104].

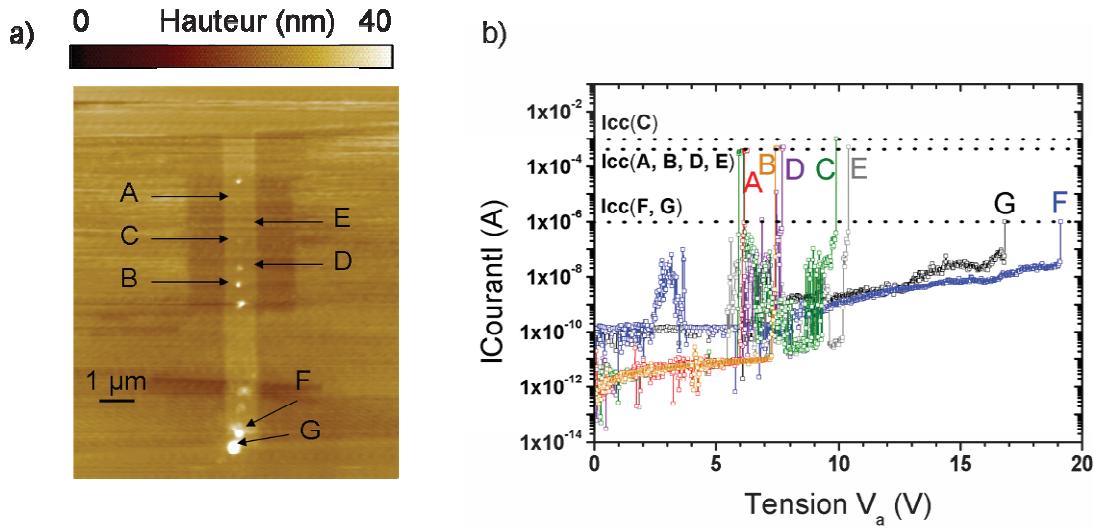


FIGURE 5-21 : a) Cartographie de topographie mesurée par SSRM. Vue générale de l'échantillon après polarisation des régions A à G. b) Caractéristiques I - V_a associées.

La dispersion importante des tensions de claquage dans la gamme 6 V-19 V suggère l'existence de régions localisées de faible/forte résistance dans l'oxyde associées à des tensions de claquage faibles/fortes. Ces régions existent dans l'état initial de l'oxyde. En effet, la résistance peut être modulée localement dans l'oxyde par des différences d'épaisseur (joints de grains) ou une modification de la stoechiométrie (joints de grain, défauts cristallins ...). Il est notamment connu que dans l'oxyde HfO_2 , les joints de grain sont déficients en oxygène [111] et favorisent de ce fait le passage du courant. Il peut donc y avoir des variations très locales de conductivité dans l'oxyde à l'état initial. La dispersion de la valeur des résistances reflétée par la dispersion des tensions de claquage s'explique aussi par la surface de contact HfO_2 /pointe AFM qui définit la taille de la structure M-I-M testée, soit environ 100 nm^2 . Compte tenu de la taille de l'électrode supérieure les régions électriquement faibles et fortes ne sont pas activées simultanément par la polarisation. Au contraire, avec des électrodes plus larges, les régions électriquement faibles auraient une plus grande probabilité d'être systématiquement activées. Pour comparaison, la taille des cellules intégrées, définie par la dimension latérale des électrodes, varie entre 300 nm - 1,8 μm. La dispersion des tensions de claquage est au maximum +/- 0,8 V [35].

Ces observations soulèvent le problème de la diminution des dimensions des dispositifs OxRRAM. En effet, en atteignant des tailles latérales d'une dizaine de nanomètres, il faut s'attendre à une dispersion plus importante des

tensions de FORMING et une diminution de la fiabilité des dispositifs liée à une augmentation des mécanismes de FORMING défaillants. Dans ce cas, les tensions de FORMING sont élevées et associées à une modification importante de l'oxyde en termes de résistance, de morphologie et de composition chimique.

Enfin, nous montrons que les modifications de la morphologie de l'oxyde d'hafnium observées dans la région A peuvent être diminuées. La FIGURE 5-22 présente la caractéristique électrique $I-V_a$ mesurée sur un autre échantillon, durant une autre série de mesures, avec une autre pointe AFM. Le claquage diélectrique se déclenche à une tension proche de 5 V. Comme pour les mesures décrites précédemment, la limitation en courant était fixée à 500 μ A. L'image AFM (mode contact) de la topographie de la surface de HfO_2 intégrée au graphique montre que dans ce cas, nous n'avons pas observé de déformations. Cela confirme le lien direct entre la tension de FORMING et le niveau de déformation généré dans l'oxyde.

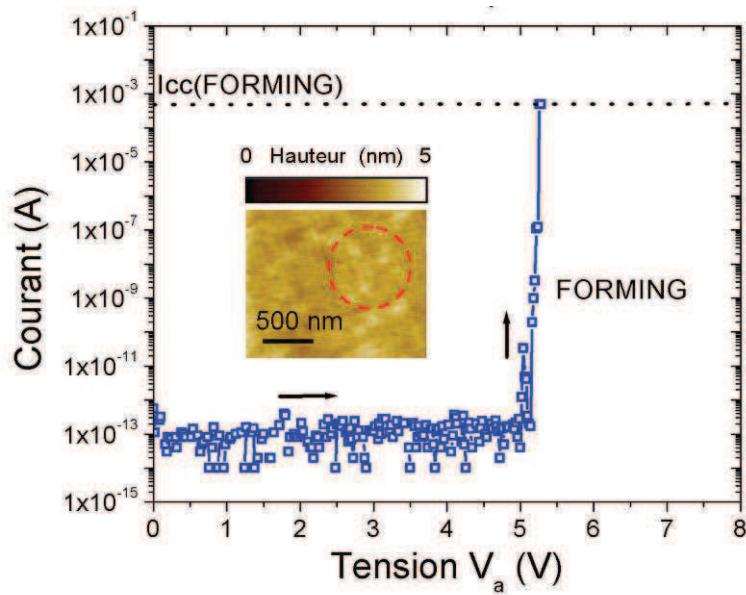


FIGURE 5-22 : Caractéristique $I-V_a$ mesurée avec un courant limite de 500 μ A. Image intégrée au graphique : Image de la topographie de la surface mesurée par AFM (mode contact).

5.5 Conclusions du chapitre 5

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'évolution structurale et chimique de l'empilement TiN/HfO₂ dans l'état LRS post-FORMING. Les régions conductrices ont été générées par C-AFM.

Premièrement, le montage expérimental et la procédure de mesures électriques développés pendant cette thèse ont été présentés. Le montage expérimental nécessite la connexion d'une source de tension externe au bâti AFM et l'utilisation de pointes conductrices. Un protocole de mesures électriques permettant de limiter les effets de l'environnement et d'optimiser les contacts électriques a été développé. Les mesures sont réalisées sous atmosphère sèche et l'échantillon est chauffé. La conduction ohmique des contacts supérieur HfO₂/pointe et inférieur Ag/TiN a été vérifiée pour chaque échantillon testé.

Deuxièmement, la pertinence de l'utilisation de l'AFM pour l'étude du mécanisme de changement de résistance a été démontrée. Dans les modes de balayage unipolaire et bipolaire, des cycles FORMING/RESET/SET similaires au processus de changement de résistance caractéristiques des OxRRAM sont obtenus. L'état LRS réversible généré par le processus de FORMING peut donc être étudié. Ainsi, l'utilisation du C-AFM est appropriée à notre étude. En raison du matériel employé, les caractéristiques *I-V* sont à corriger pour les fortes intensités de courant. Notamment, la tension de RESET mesurée est surestimée par rapport à la tension réelle appliquée sur l'empilement. Nous avons donné une procédure pour corriger cet artefact.

Troisièmement, nous avons développé un protocole de préparation et d'observation TEM. En raison de la taille nanométrique des régions d'intérêt, la localisation des zones conductrices est problématique pour préparer la coupe TEM. Un protocole de préparation d'échantillon a été mis au point. La combinaison des techniques C-AFM, SSRM et FIB-SEM a permis de réaliser une lame TEM contenant plusieurs régions conductrices. La structure et la composition chimique de l'empilement ont été étudiées par imagerie STEM-EELS.

Les mesures TEM ont été réalisées sur deux régions conductrices (A et B) après claquage diélectrique partiellement réversible. Dans la région A, nous avons observé une modification morphologique, chimique et électronique du matériau. Les mesures EELS (cartographie d'oxygène) ont mis en évidence la formation d'une phase d'oxyde d'hafnium sous-oxydée qui correspond à une

modification de la structure électronique de HfO_2 (seuils O-K, cartographies de structure électronique). La structure du matériau est affectée à l'échelle atomique et des états d'énergie disponibles se forment dans la bande interdite. Etant donné l'étendu des défauts d'oxygène, la formation d'une sous-bande de conduction pourrait expliquer une conduction supérieure dans la phase sous-oxydée. La région conductrice, qui s'étend latéralement sur 20 nm, est localisée dans un grain. Elle n'est pas continue, mais se localise en haut de la couche d'oxyde d'hafnium, probablement en raison des difficultés de préparation d'échantillon FIB. Par ailleurs, nous n'avons pas observé de migration de l'électrode de titane nitruré dans l'oxyde. Un mécanisme de FORMING a été proposé, en accord avec ces observations. Il confirme le modèle proposé dans la littérature. Les migrations ioniques et la formation de lacunes d'oxygène associées, activées par le champ électrique, sont à l'origine de l'état de résistance LRS. Cette confirmation est importante dans le sens où l'état LRS est nécessaire à l'obtention du changement de résistance ($\text{LRS} \leftrightarrow \text{HRS}$). Dans la région conductrice B, les modifications de l'oxyde d'hafnium sont plus importantes que dans la région A. Nous avons montré que l'importance de ces modifications dépend de la tension de FORMING (mesures C-AFM et SSRM). Lorsque la tension de claquage est proche de 5 V, il n'y a pas de déformation. Au-delà de 5 V, la couche de HfO_2 est affectée. Cela suggère qu'il existe des régions électriquement favorables à la formation d'un claquage partiellement réversible.

Conclusions du chapitre 5

Conclusions de l'étude

L'augmentation croissante de la capacité de stockage de l'information dans les applications portatives nécessite le développement de technologies mémoires non-volatiles alternatives. La technologie Flash, qui domine le marché, atteint ses limites physiques avec la diminution des dimensions. La technologie OxRRAM est basée sur le changement de résistance d'un oxyde binaire plutôt que sur le stockage de charges. Elle permet de poursuivre la diminution des dimensions au-delà du nœud technologique 22-nm. Afin d'améliorer les performances de ces dispositifs, la compréhension du mécanisme de changement de résistance est nécessaire.

Dans cette thèse, nous avons étudié les oxydes de nickel et d'hafnium, déposés en couches minces sur une électrode métallique. Le claquage diélectrique partiellement réversible, qui active le changement de résistance, a été caractérisé. La principale difficulté est la localisation de la région active, de taille nanométrique, enterrée sous l'électrode supérieure de la structure métal-oxyde-métal. Les empilements Pt/NiO et TiN/HfO₂ étudiés n'ont pas d'électrode supérieure. Cela permet de générer un grand nombre de régions actives, ce qui facilite le repérage et la détection (pour les techniques peu résolues spatialement). L'électrode supérieure est une pointe conductrice amovible. La caractérisation de la région active à l'échelle nanométrique est une autre difficulté. Nous avons mis en place des caractérisations physico-chimique et électriques adaptées. Des protocoles de préparation d'échantillon ont été développés. En plus de la dégradation électrique de l'oxyde (chute de résistance), les modifications associées ont été étudiées à trois niveaux : la composition chimique, la morphologie et la structure électronique.

Dans les chapitres 3 et 4, un travail préliminaire a été effectué. Nous avons étudié le claquage diélectrique irréversible de l'oxyde de nickel et de l'oxyde d'hafnium. Nous avons supposé que les modifications de l'oxyde sont amplifiées par rapport au FORMING. Le repérage et la caractérisation des régions actives sont facilités. Les mesures de spectroscopie de photoélectrons (XPS) mises en œuvre nécessitent la production d'un grand nombre de régions actives. Un protocole de mesures électriques adapté a été développé. Au niveau de la caractérisation, les mesures avec une source de laboratoire n'étaient pas

suffisamment résolues en énergie. Rapidement, l'utilisation du rayonnement synchrotron s'est imposée. Deux campagnes synchrotron ont été menées à l'ESRF (lignes de lumière Id32 et Id16). Sur NiO comme sur HfO₂, des modifications de la structure électronique ont été observées. Le glissement des niveaux électroniques de cœur vers les hautes énergies de liaison est interprété par la formation d'états électroniques dans le gap, générés par des défauts. Ce phénomène a été observé dans des oxydes déficients en oxygène, ce qui suggère que la région active est sous-oxydée ou métallique. Une autre possibilité est la diffusion de matériau métallique en provenance de l'électrode supérieure (pointe métallique) ou inférieure lors de la polarisation de l'oxyde. Pour préciser la nature des défauts, des analyses complémentaires ont été réalisées. Pour l'oxyde d'hafnium, l'étude de spectroscopie de photoélectrons a été complétée par des mesures de microscopie électronique en transmission (TEM). La difficulté principale était la préparation de l'échantillon. La région d'intérêt doit être contenue dans une section d'épaisseur inférieure à 100 nm. Un repérage préalable à l'échelle nanométrique est donc nécessaire. Un protocole de préparation d'échantillon a été mis en place. Des cartographies de résistances ont été obtenues par microscopie à force atomique (AFM en mode SSRM). En plus de l'imagerie, des mesures chimiques ont été effectuées par pertes d'énergie des électrons (EELS) et dispersion d'énergie des rayons X (EDX). Une déformation morphologique importante de l'empilement TiN/HfO₂ a été observée. Par ailleurs, une déplétion d'oxygène étendue s'est développée, ce qui suggère la formation d'un sous-oxyde d'hafnium (HfO_{2-x}) ou d'hafnium métallique. Par ailleurs, la diffusion de matériau métallique en provenance de l'électrode supérieure a été mise en évidence.

Dans le chapitre 5, nous avons étudié le claquage diélectrique partiellement réversible de HfO₂. La méthodologie de tests électriques utilisée pour l'étude du claquage irréversible a montré ses limites. Elle n'est pas adaptée à l'étude du FORMING. Nous avons proposé l'utilisation de l'AFM conducteur (C-AFM), qui permet de contrôler l'environnement des mesures électriques (atmosphère sèche) et de diminuer la force d'appui de la pointe. Le montage expérimental a été validé par l'obtention de cycles d'écriture/effacement qui témoigne du changement de résistance. La région active a été étudiée en TEM. Nous avons réutilisé la méthode de repérage (SSRM) et de préparation d'échantillon proposées pour l'étude du claquage diélectrique irréversible (chapitre 4). En plus de la dégradation de la résistance, nous avons observé des modifications morphologiques, chimiques et électroniques. La couche de HfO₂ était déformée, mais nous avons montré que cette déformation n'est pas toujours observée. Elle pourrait varier en fonction de la résistance locale de l'oxyde. Les métaux des électrodes supérieure et inférieure n'ont pas diffusé et une déplétion d'oxygène apparaît sur les cartographies d'oxygène (EELS). Cette région est localisée (\sim 20 nm de long), ce qui correspond bien aux dimensions attendues

(10-20 nm). La déplétion est localisée dans un grain. Par ailleurs, l'étude des spectres de pertes d'énergie met en évidence une corrélation entre les lacunes d'oxygène et la modification de la structure électronique. Des états électroniques sont générés dans la bande interdite de l'oxyde d'hafnium sous-oxydé. L'étendue des défauts d'oxygène pourrait se traduire par la formation d'une sous-bande de conduction dans la bande interdite. Cette hypothèse est également soutenue par les études *ab-initio*. Néanmoins, une phase métallique peut aussi se former. Pour finir, nous avons proposé un mécanisme de FORMING qui implique des migrations d'oxygène dans l'oxyde et la conduction via les états dans le gap. Ce modèle, que nous avons confirmé expérimentalement, est cohérent avec le modèle proposé dans la littérature.

D'une manière plus générale, ce travail a permis une meilleure compréhension du mécanisme de FORMING qui détermine les propriétés de changement de résistance des dispositifs intégrés. Cela permettra d'améliorer les procédés d'intégration afin d'optimiser le fonctionnement des mémoires OxRRAM, si cette technologie est retenue par les industriels concernés.

Perspectives

La combinaison des techniques AFM, TEM, et FIB est appropriée à l'observation de régions conductrices post-FORMING. Elle a permis de relever le défi de la localisation de la zone conductrice afin de réaliser une observation directe par TEM. Cette étude pourra être complétée pour approfondir la compréhension du mécanisme de changement de résistance. En particulier, de nombreux points doivent être commutés et observés pour confirmer les observations réalisées sur la région A.

Nous avons démontré la possibilité d'effectuer des changements de résistance réversibles par C-AFM. En reprenant le protocole expérimental développé pour l'étude du processus de FORMING, les processus de RESET et SET pourront être analysés. La compréhension des modes de changement de résistance unipolaire et bipolaire pourra être améliorée. Enfin, les mesures électriques pourront être réalisées dans un bâti AFM sous ultra vide, afin de s'affranchir complètement de la contamination environnante. En particulier, la dissociation de H_2O pourrait être évitée (paragraphe 2.3.3). La diffusion d'espèces chargées H^+ , OH^- pourra être diminuée, pour obtenir les propriétés électriques intrinsèques de l'oxyde.

Le choix restreint du revêtement conducteur de la pointe AFM (typiquement Pt ou diamant) pose des limitations à l'étude du mécanisme de changement de résistance par C-AFM. La nature du matériau composant les électrodes impacte le mode de changement de résistance (unipolaire, bipolaire) [34-35]. Par ailleurs, la composition du chemin de conduction pourrait varier [49]. Nous proposons des dépôts de nano-électrodes de différents matériaux sur la couche de HfO_2 . La taille latérale des nano-électrodes doit avoisiner 100 nm pour que la région active soit contenue dans la coupe observée au TEM. Pour finir, l'étude du mécanisme de changement de résistance d'autres oxydes peut être envisagée. Par exemple, Ta_2O_5 est actuellement à l'étude dans le cadre du projet commun ST-CEA.

Ensuite, nous suggérons l'achat d'un porte-échantillon TEM qui peut être adressé électriquement. Des mesures de changement de résistance pourront être réalisées dans le TEM simultanément aux observations. L'efficacité de cette

méthode à été démontré par Kwon, *et al* [47]. Des dispositifs intégrés pourraient ainsi être testés. Bien sûr, dans ce cas, il faudra évaluer l'impact de la préparation d'échantillon au FIB (implantation d'ion gallium ...) afin de mesurer les propriétés intrinsèques de l'oxyde.

Finalement, au-delà du cadre des mémoires résistives, la méthodologie générique d'étude à l'échelle nanométrique peut certainement s'appliquer à l'étude du claquage localisé d'oxydes (défaillance des dispositifs ...).

Bibliographie

- [1] ITRS 2009, Chapitre des mémoires émergentes, <http://www.itrs.net>
- [2] *The McClean Report 2007 : An in-depth analysis and forecast of the integrated circuit industry* (IC Insights, 2007).
- [3] G. W. Burr, B. N. Kurdi, J. C. Scott, C. H. Lam, K. Gopalakrishnan and R. S. Shenoy, IBM Journal of Research and Development 52, 449-464 (2008).
- [4] B. De Salvo, Conférence INFOS, Tutorial : Silicon Non Volatile Memories : Paths of Innovation, 2011.
- [5] J.-P. Nozières, Reflets de la physique, 12-16 (2010).
- [6] Site internet d'Intel, <http://download.intel.com>
- [7] C. Lam, IBM Journal of Research and Development (2008).
- [8] Thèse de S. Jacob, Université de Provence, 2008.
- [9] S. Lai, Nonvolatile Memory Technology Conference, 1998. 1998 Proceedings. Seventh Biennial IEEE, **1998**, 6-7.
- [10] Site internet de l'ITRS, <http://www.itrs.net/>
- [11] Site internet de Ramtron, <http://www.ramtron.com>
- [12] W. Reohr, H. Honigschmid, R. Robertazzi, D. Gogl, F. Pesavento, S. Lammers, K. Lewis, C. Arndt, L. Yu, H. Viehmann, R. Scheuerlein, W. Li-Kong, P. Trouilloud, S. Parkin, W. Gallagher and G. Muller, Circuits and Devices Magazine, IEEE 18, 17-27 (2002).
- [13] R. Waser, R. Dittmann, M. Salinga and M. Wuttig, Solid-State Electronics 54, 830-840 (2010).

-
- [14] D. J. Wouters, Conférence IMST, Tutorial : Oxide Resistive RAM (OxRRAM) for scaled NVM application, 2009.
- [15] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov and K. Szot, Advanced Materials 21, 2632-2663 (2009).
- [16] A. Sawa, Materials Today 11, 28-36 (2008).
- [17] H. S. P. Wong, L. Heng-Yuan, Y. Shimeng, C. Yu-Sheng, W. Yi, C. Pang-Shiu, L. Byoungil, F. T. Chen and T. Ming-Jinn, Proceedings of the IEEE 100, 1951-1970 (2012).
- [18] R. Waser and M. Aono, Nature Materials 6, 833-840 (2007).
- [19] T. W. Hickmott, Journal of Applied Physics 33, 2669-2682 (1962).
- [20] J. G. Simmons, Journal of Physics D: Applied Physics 4, 613-657 (1971).
- [21] I. G. Baek, M. S. Lee, S. Seo, M. J. Lee, D. H. Seo, D. S. Suh, J. C. Park, S. O. Park, H. S. Kim, I. K. Yoo, U. I. Chung and J. T. Moon, Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet., **2004**, 587-590.
- [22] V. Jousseaume, A. Fantini, J. F. Nodin, C. Guedj, A. Persico, J. Buckley, S. Tirano, P. Lorenzi, R. Vignon, H. Feldis, S. Minoret, H. Grampeix, A. Roule, S. Favier, E. Martinez, P. Calka, N. Rochat, G. Auvert, J. P. Barnes, P. Gonon, C. Vallée, L. Perniola and B. De Salvo, Solid-State Electronics 58, 62-67 (2011).
- [23] R. Jung, M.-J. Lee, S. Seo, D. C. Kim, G.-S. Park, K. Kim, S. Ahn, Y. Park, I.-K. Yoo, J.-S. Kim and B. H. Park, Applied Physics Letters 91, 022112-3 (2007).
- [24] C. Dumas, D. Deleruyelle, A. Demolliens, C. Muller, S. Spiga, E. Cianci, M. Fanciulli, I. Tortorelli and R. Bez, Thin Solid Films 519, 3798-3803 (2011).
- [25] J. J. Yang, M. X. Zhang, J. P. Strachan, F. Miao, M. D. Pickett, R. D. Kelley, G. Medeiros-Ribeiro and R. S. Williams, Applied Physics Letters 97, 232102-3 (2010).
- [26] M.-J. Lee, C. B. Lee, D. Lee, S. R. Lee, M. Chang, J. H. Hur, Y.-B. Kim, C.-J. Kim, D. H. Seo, S. Seo, U. I. Chung, I.-K. Yoo and K. Kim, Nat Mater 10, 625-630 (2011).

-
- [27] Z. Wei, T. Takagi, Y. Kanzawa, Y. Katoh, T. Ninomiya, K. Kawai, S. Muraoka, S. Mitani, K. Katayama, S. Fujii, R. Miyanaga, Y. Kawashima, T. Mikawa, K. Shimakawa and K. Aono, Electron Devices Meeting (IEDM), 2011 IEEE International, **2011**, 31.4.1-31.4.4.
- [28] W. Yi, L. Byoungil and H. P. Wong, Electron Device Letters, IEEE 31, 1449-1451 (2010).
- [29] K. Wanki, P. Sung Il, Z. Zhiping, Y.-L. Young, D. Sekar, H. P. Wong and S. S. Wong, VLSI Technology (VLSIT), 2011 Symposium on, **2011**, 22-23.
- [30] B. Govoreanu, G. S. Kar, Y. Chen, V. Paraschiv, S. Kubicek, A. Fantini, I. P. Radu, L. Goux, S. Clima, R. Degraeve, N. Jossart, O. Richard, T. Vandeweyer, K. Seo, P. Hendrickx, G. Pourtois, H. Bender, L. Altimime, D. J. Wouters, J. A. Kittl and M. Jurczak, Electron Devices Meeting (IEDM), 2011 IEEE International, **2011**, 31.6.1-31.6.4.
- [31] H. Y. Lee, P. S. Chen, T. Y. Wu, Y. S. Chen, C. C. Wang, P. J. Tzeng, C. H. Lin, F. Chen, C. H. Lien and M. J. Tsai, Electron Devices Meeting, 2008. IEDM 2008. IEEE International, **2008**, 1-4.
- [32] H. Y. Lee, Y. S. Chen, P. S. Chen, P. Y. Gu, Y. Y. Hsu, S. M. Wang, W. H. Liu, C. H. Tsai, S. S. Sheu, P. C. Chiang, W. P. Lin, C. H. Lin, W. S. Chen, F. T. Chen, C. H. Lien and M. Tsai, Electron Devices Meeting (IEDM), 2010 IEEE International, **2010**, 19.7.1-19.7.4.
- [33] T. Bertaud, D. Walczyk, C. Walczyk, S. Kubotsch, M. Sowinska, T. Schroeder, C. Wenger, C. Vallée, P. Gonon, C. Mannequin, V. Jousseau and H. Grampeix, Thin Solid Films.
- [34] M.-C. Chen, T.-C. Chang, C.-T. Tsai, S.-Y. Huang, S.-C. Chen, C.-W. Hu, S. M. Sze and M.-J. Tsai, Applied Physics Letters 96, 262110-3 (2010).
- [35] C. Cagli, J. Buckley, V. Jousseau, T. Cabout, A. Salaun, H. Grampeix, J. F. Nodin, H. Feldis, A. Persico, J. Cluzel, P. Lorenzi, L. Massari, R. Rao, F. Irrera, F. Aussénac, C. Carabasse, M. Coué, P. Calka, E. Martinez, L. Perniola, P. Blaise, Z. Fang, Y. H. Yu, G. Ghibaudo, D. Deleruyelle, M. Bocquet, C. Muller, A. Padovani, O. Pirrotta, L. Vandelli, L. Larcher, G. Reimbold and B. de Salvo, International Electron Devices Meeting (IEDM), 2011 IEEE International, **2011**, 28.7.1-28.7.4.

-
- [36] L. Goux, P. Czarnecki, Y. Y. Chen, L. Pantisano, X. P. Wang, R. Degraeve, B. Govoreanu, M. Jurczak, D. J. Wouters and L. Altimime, *Applied Physics Letters* 97, 243509-3 (2010).
- [37] P. Gonon, M. Mougenot, C. Vallee, C. Jorel, V. Jousseaume, H. Grampeix and F. El Kamel, *Journal of Applied Physics* 107, 074507-9 (2010).
- [38] C. Vallée, P. Gonon, C. Mannequin, T. Chevolleau, M. Bonvalot, H. Grampeix, C. Licitra, N. Rochat and V. Jousseaume, *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films* 29 (2011).
- [39] J. F. Gibbons and W. E. Beadle, *Solid-State Electronics* 7, 785-790 (1964).
- [40] N. Xu, L. Liu, X. Sun, X. Liu, D. Han, Y. Wang, R. Han, J. Kang and B. Yu, *Applied Physics Letters* 92, 232112-3 (2008).
- [41] S. C. Chae, J. S. Lee, S. Kim, S. B. Lee, S. H. Chang, C. Liu, B. Kahng, H. Shin, D.-W. Kim, C. U. Jung, S. Seo, M.-J. Lee and T. W. Noh, *Advanced Materials* 20, 1154-1159 (2008).
- [42] D. Deleruyelle, C. Dumas, M. Carmona, C. Muller, S. Spiga and M. Fanciulli, *Applied Physics Express* 4 (2011).
- [43] J. Y. Son and Y. H. Shin, *Applied Physics Letters* 92, 222106-3 (2008).
- [44] J. J. Yang, F. Miao, M. D. Pickett, D. A. A. Ohlberg, R. S. Duncan, C. N. Lau and R. S. Williams, *Nanotechnology* 20, 1-9 (2009).
- [45] H. Kondo, M. Arita, T. Fujii, H. Kaji, M. Moniwa, T. Yamaguchi, I. Fujiwara, M. Yoshimaru and Y. Takahashi, *Japanese Journal of Applied Physics* 50 (2011).
- [46] S. John Paul, J. J. Yang, M. Ruth, S. Andreas, M.-R. Gilberto, R. S. Duncan and R. S. Williams, *Nanotechnology* 20, 485701 (2009).
- [47] D.-H. Kwon, K. M. Kim, J. H. Jang, J. M. Jeon, M. H. Lee, G. H. Kim, X.-S. Li, G.-S. Park, B. Lee, S. Han, M. Kim and C. S. Hwang, *Nat Nano* 5, 148-153 (2010).
- [48] F. De Stefano, M. Houssa, J. A. Kittl, M. Jurczak, V. V. Afanas'ev and A. Stesmans, *Applied Physics Letters* 100, 142102-3 (2012).

-
- [49] K.-L. Lin, T.-H. Hou, J. Shieh, J.-H. Lin, C.-T. Chou and Y.-J. Lee, Journal of Applied Physics 109, 084104-7 (2011).
- [50] Y. Y. Chen, G. Pourtois, C. Adelmann, L. Goux, B. Govoreanu, R. Degreave, M. Jurczak, J. A. Kittl, G. Groeseneken and D. J. Wouters, Applied Physics Letters 100 (2012).
- [51] F. A. Kröger and H. J. Vink, *Solid State Physics* (Academic Press, New York, 1956).
- [52] J. X. Zheng, G. Ceder, T. Maxisch, W. K. Chim and W. K. Choi, Physical Review B 75, 104112 (2007).
- [53] U. Russo, D. Ielmini, C. Cagli and A. L. Lacaia, Electron Devices, IEEE Transactions on 56, 193-200 (2009).
- [54] B. Yu, B. Lee and H. P. Wong, *Functional Metal Oxide Nanostructures (Chapitre "Metal oxide resistive switching memory")* (Springer-Verlag, 2011).
- [55] D. Ielmini, R. Bruchhaus and R. Waser, Phase Transitions 84, 570-602 (2011).
- [56] J. F. Moulder, Kenneth D. Bomben, Peter E. Sobol and W. F. Stickle, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, MN, USA 1995).
- [57] T. M. Duc, Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, 1-30.
- [58] D. Briggs and J. T. Grant, *Surface analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (IM Publications and SurfaceSpectra Limited, 2003).
- [59] P. Torelli, M. Sacchi, G. Cautero, M. Cautero, B. Krastanov, P. Lacovig, P. Pittana, R. Sergo, R. Tommasini, A. Fondacaro, F. Offi, G. Paolicelli, G. Stefani, M. Grioni, R. Verbeni, G. Monaco and G. Panaccione, Review of Scientific Instruments 76, 023909-9 (2005).
- [60] Ligne de lumière Id32 (ESRF),
<http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/StructMaterials/ID32>

-
- [61] R. Arinero, W. Hourani, A. D. Touboul, B. Gautier, M. Ramonda, D. Albertini, L. Militaru, Y. Gonzalez-Velo, C. Guasch and F. Saigne, *Journal of Applied Physics* 110, 014304-7 (2011).
- [62] W. Hourani, B. Gautier, L. Militaru, D. Albertini, A. Descamps-Mandine and R. Arinero, *Microelectronics Reliability* 51, 2097-2101 (2011).
- [63] D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy* (Springer, 2009, seconde édition).
- [64] R. F. Egerton, *Reports on Progress in Physics* 72, 25 (2009).
- [65] A. C. Thompson, D. T. Attwood, E. M. Gullikson, M. R. Howells, J. B. Kortright, A. L. Robinson, J. H. Underwood, K. J. Kim, J. Kirz, I. Lindau, P. Pianetta, H. Winick, G. P. Williams and J. H. Scofield, *X-ray data booklet* (Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, 2001, seconde édition).
- [66] C. C. Ahn, O. L. Krivanek, R. P. Burgner, R. M. Disko and P. R. Swann, *EELS Atlas* (ASU & GATAN, 1983).
- [67] J. Mayer, L. A. Giannuzzi, T. Kamino and J. Michael, *MRS Bulletin* 32, 400-407 (2007).
- [69] ICDD, <http://www.icdd.com/>
- [70] Fiche ICDD de la phase cubique de l'oxyde de nickel, 00-047-1049, 2010
- [71] Fiche ICDD de la phase rhomboédrique de l'oxyde de nickel, 00-044-1159, 2009
- [72] Fiche ICDD de la phase cubique du platine, 00-004-0802, 2009
- [73] D.-W. Kim, R. Jung, B. H. Park, X.-S. Li, C. Park, S. Shin, D.-C. Kim, C. W. Lee and S. Seo, *Japanese Journal of Applied Physics* 47 1635-1638 (2008).
- [74] S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn, *Surface and Interface Analysis* 21, 165-176 (1994).
- [75] P. A. Cox, *Transition Metal Oxides : An Introduction to Their Electronic Structure and Properties* (Oxford, 1995).
- [76] C. Rohde, B. J. Choi, D. S. Jeong, S. Choi, J.-S. Zhao and C. S. Hwang, *Applied Physics Letters* 86, 262907-3 (2005).

-
- [77] M. Porti, M. C. Blum, M. Nafria and X. Aymerich, Reliability Physics Symposium Proceedings, 2002. 40th Annual, **2002**, 380-386.
- [78] D. A. Shirley, Physical Review B 5, 4709-4714 (1972).
- [79] D. Alders, F. C. Voogt, T. Hibma and G. A. Sawatzky, Physical Review B 54, 7716 (1996).
- [80] M. A. van Veenendaal and G. A. Sawatzky, Physical Review Letters 70, 2459 (1993).
- [81] M. Tomellini, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases 84, 3501 - 3510 (1988).
- [82] M. W. Roberts and R. S. C. Smart, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases 80, 2957-2968 (1984).
- [83] S. Uhlenbrock, C. Scharfschwerdt, M. Neumann, G. Illing and H.-J. Freund, Journal of Physics: Condensed Matter 4, 7973-7978 (1992).
- [84] J. M. McKay and V. E. Henrich, Physical Review B 32, 6764 (1985).
- [85] T. Szorenyi, L. D. Laude, I. Bertoti, Z. Kantor and Z. Geretovszky, Journal of Applied Physics 78, 6211-6219 (1995).
- [86] S. Hüfner, P. Steiner, I. Sander, F. Reinert and H. Schmitt, Zeitschrift für Physik B Condensed Matter 86, 207-215 (1992).
- [87] H. Kuhlenbeck, G. Odörfer, R. Jaeger, G. Illing, M. Menges, T. Mull, H. J. Freund, M. Pöhlchen, V. Staemmler, S. Witzel, C. Scharfschwerdt, K. Wennemann, T. Liedtke and M. Neumann, Physical Review B 43, 1969 (1991).
- [88] F. Reinert, P. Steiner, S. Hüfner, H. Schmitt, J. Fink, M. Knupfer, P. Sandl and E. Bertel, Zeitschrift für Physik B Condensed Matter 97, 83-93 (1995).
- [89] H. D. Lee, B. Magyari and Y. Nishi, Physical Review B 81, 193202 (2010).
- [90] S. Park, H.-S. Ahn, C.-K. Lee, H. Kim, H. Jin, H.-S. Lee, S. Seo, J. Yu and S. Han, Physical Review B 77, 134103 (2008).

-
- [91] A. M. Ferrari, C. Pisani, F. Cinquini, L. Giordano and G. Pacchioni, Journal of Chemical Physics 127, 8 (2007).
- [92] R. Ang, T. P. Chen, Z. Liu, J. I. Wong, M. D. Yi, M. Yang, Z. H. Cen, S. Zhu, W. Zhu and E. S. M. Goh, Applied Physics Letters 95, 012104-3 (2009).
- [93] Z. Fang, H. Y. Yu, W. J. Liu, Z. R. Wang, X. A. Tran, B. Gao and J. F. Kang, Electron Device Letters, IEEE 31, 476-478 (2010).
- [94] Fiche ICDD de la phase monoclinique de l'oxyde d'hafnium, 00-034-0104, 2010
- [95] Fiche ICDD de la phase orthorhombique de l'oxyde d'hafnium, 01-087-2106, 2010
- [96] S. Suzer, S. Sayan, M. M. B. Holl, E. Garfunkel, Z. Hussain and a. N. M. Hamdan, Vac. Sci. Technol. A 21, 106-109 (2003).
- [97] D.-Y. Cho, S.-J. Oh, Y. J. Chang, T. W. Noh, R. Jung and J.-C. Lee, Applied Physics Letters 88, 193502 (2006).
- [98] Y. Matveyev, A. Zenkevich, Y. Lebedinskii, S. Thiess and W. Drube, Microelectronic Engineering 88, 1353-1356 (2011).
- [99] C.-H. Min, S. Cho, S.-H. Lee, D.-Y. Cho, W. G. Park, J. G. Chung, E. Lee, J. C. Lee, B. Anass, J. H. Lee, C. S. Hwang and S.-J. Oh, Applied Physics Letters 96, 201907-3 (2010).
- [100] A. S. Foster, F. Lopez Gejo, A. L. Shluger and R. M. Nieminen, Physical Review B 65, 174117 (2002).
- [101] X. Wu, D. B. Migas, X. Li, M. Bosman, N. Raghavan, V. E. Borisenko and K. L. Pey, 96, 172901 (2010).
- [102] N. C. Saha and H. G. Tompkins, Journal of Applied Physics 72, 3072-3079 (1992).
- [103] K. Szot, W. Speier, G. Bihlmayer and R. Waser, Nat Mater 5, 312-320 (2006).
- [104] M. Lanza, K. Zhang, M. Porti, M. Nafria, Z. Y. Shen, L. F. Liu, J. F. Kang, D. Gilmer and G. Bersuker, Applied Physics Letters 100, 123508-4 (2012).

-
- [105] M. Uenuma, B. Zheng, K. Kawano, M. Horita, Y. Ishikawa, I. Yamashita and Y. Uraoka, *Applied Physics Letters* 100, 083105 (2012).
- [106] Y. S. Kim, J. S. Kim, J. S. Choi, I. R. Hwang, S. H. Hong, S. O. Kang and B. H. Park, *Applied Physics Letters* 98, 192104-3 (2011).
- [107] C. Cagli, J. Buckley, V. Jousseaume, T. Cabout, A. Salaun, H. Grampeix, J. F. Nodin, H. Feldis, A. Persico, J. Cluzel, P. Lorenzi, L. Massari, R. Rao, F. Irrera, F. Aussenac, C. Carabasse, M. Coue, P. Calka, E. Martinez, L. Perniola, P. Blaise, Z. Fang, Y. H. Yu, G. Ghibaudo, D. Deleruyelle, M. Bocquet, C. Muller, A. Padovani, O. Pirrotta, L. Vandelli, L. Larcher, G. Reimbold and B. de Salvo, *Electron Devices Meeting (IEDM), 2011 IEEE International*, **2011**, 28.7.1-28.7.4.
- [108] X. F. Wang, Q. Li and M. S. Moreno, *Journal of Applied Physics* 104, 093529-4 (2008).
- [109] S. Stemmer, Z. Q. Chen, W. J. Zhu and T. P. Ma, *Journal of Microscopy* 210, 74-79 (2003).
- [110] G. D. Wilk and D. A. Muller, *Applied Physics Letters* 83, 3984-3986 (2003).
- [111] H. S. Baik, M. Kim, G.-S. Park, S. A. Song, M. Varela, A. Franceschetti, S. T. Pantelides and S. J. Pennycook, *Applied Physics Letters* 85, 672-674 (2004).
- [112] M. Yang, H. Baik, V. Ivanovskaya, C. Colliex and A. Benayad, *Journal of Applied Physics* 109, 053723-6 (2011).
- [113] S. Ostanin, A. J. Craven, D. W. McComb, D. Vlachos, A. Alavi, M. W. Finnis and A. T. Paxton, *Physical Review B* 62, 14728-14735 (2000).
- [114] Advanced Techniques for Spectral Mapping, <http://www.gatan.com/knowhow14/spectral.htm>
- [115] G. Bersuker, D. C. Gilmer, D. Veksler, J. Yum, H. Park, S. Lian, L. Vandelli, A. Padovani, L. Larcher, K. McKenna, A. Shluger, V. Iglesias, M. Porti, M. Nafría, W. Taylor, P. D. Kirsch and R. Jammy, *International Electron Devices Meeting (IEDM), 2010 IEEE International*, **2010**, 19.6.1-19.6.4.

Communications

Publications

P. Calka, E. Martinez, D. Lafond, G. Audoit, D. Mariolle, N. Chevalier, H. Grampeix, C. Cagli, V. Jousseaume, C. Guedj, *Observation of a conductive region in the HfO_2/TiN system after resistive switching*, article à soumettre prochainement à la revue Journal of Applied Physics (JAP).

P. Calka, E. Martinez, D. Lafond, D. Mariolle, H. Dansas, V. Jousseaume, P. Torelli, G. Panacionne, N. Gambacorti, C. Guedj, *Observation of the evolution of HfO_2 after dielectric breakdown using HAXPES and TEM analyses*, article à soumettre prochainement à la revue Journal of Vacuum Science & Technology B (JVSTB).

P. Calka, E. Martinez, D. Lafond, S. Minoret, S. Tirano, B. Detlefs, J. Roy, J. Zegenhagen and C. Guedj, *Origin of resistivity change in NiO thin films studied by hard X-ray photoelectron spectroscopy*, Journal of Applied Physics 109, 124507-6 (2011).

P. Calka, E. Martinez, D. Lafond, H. Dansas, S. Tirano, V. Jousseaume, F. Bertin and C. Guedj, Resistivity switching in HfO_2 based OxRRAM devices, Proceedings de la 17ème conférence « INsulating Films On Semiconductors », INFOS 2012, Microelectronic Engineering 88, 1140-1142 (2011).

C. Cagli, J. Buckley, V. Jousseaume, T. Cabout, A. Salaun, H. Grampeix, J. F. Nodin, H. Feldis, A. Persico, J. Cluzel, P. Lorenzi, L. Massari, R. Rao, F. Irrera, F. Aussénac, C. Carabasse, M. Coué, **P. Calka**, E. Martinez, L. Perniola, P. Blaise, Z. Fang, Y. H. Yu, G. Ghibaudo, D. Deleruyelle, M. Bocquet, C. Muller, A. Padovani, O. Pirrotta, L. Vandelli, L. Larcher, G. Reimbold and B. de Salvo, *Experimental and Theoretical Study of Electrode Effects in HfO_2 based RRAM*, Proceedings de la conférence « International Electron Devices Meeting », IEDM 2011, 2011 IEEE International, 2011, 28.7.1-28.7.4.

V. Jousseau, A. Fantini, J. F. Nodin, C. Guedj, A. Persico, J. Buckley, S. Tirano, P. Lorenzi, R. Vignon, H. Feldis, S. Minoret, H. Grampeix, A. Roule, S. Favier, E. Martinez, P. Calka, N. Rochat, G. Auvert, J. P. Barnes, P. Gonon, C. Vallée, L. Perniola and B. De Salvo, *Comparative study of non-polar switching behaviors of NiO- and HfO₂-based oxide resistive-RAMs*, Solid-State Electronics 58, 62-67 (2011).

V. Jousseau, A. Fantini, J. F. Nodin, C. Guedj, A. Persico, J. Buckley, S. Tirano, P. Lorenzi, R. Vignon, H. Feldis, S. Minoret, H. Grampeix, A. Roule, S. Favier, E. Martinez, P. Calka, N. Rochat, G. Auvert, J. P. Barnes, P. Gonon, C. Vallée, L. Perniola and B. De Salvo, *Comparative study of non-polar switching behaviors of NiO- and HfO₂-based Oxide Resistive-RAMs Memory*, Proceedings de la conférence « International Memory Workshop », IMW 2010, 2010 IEEE International, 1-4 (2010).

Conférences : Oral

P. Calka, E. Martinez, D. Lafond, G. Audoit, D. Mariolle, N. Chevalier, H. Grampeix, C. Cagli, V. Jousseau, C. Guedj, *Observation of a conductive region in the HfO₂/TiN system after resistive switching*, « Materials for Advanced Metallization », MAM 2012, Grenoble.

E. Martinez, B. Detlefs, P. Calka, R. Boujamaa, C. Guedj, M. Gros-Jean, V. Jousseau, F. Bertin, J. Roy, J. Zegenhagen and O. Renault, *HAXPES to investigate advanced devices for microelectronic applications*, HAXPES 2011, Hamburg (Allemagne).

C. Cagli, J. Buckley, V. Jousseau, A. Salaun, H. Grampeix, J. F. Nodin, H. Feldis, A. Persico, J. Cluzel, P. Lorenzi, L. Massari, R. Rao, F. Irrera, T. Cabout, F. Aussenac, C. Carabasse, M. Coue, P. Calka, E. Martinez, L. Perniola, P. Blaise, Z. Fang, Y. H. Yu, G. Ghibaudo, D. Deleruyelle, M. Bocquet, C. Müller, A. Padovani, O. Pirrotta, L. Vandelli, L. Larcher, G. Reimbold, B. de Salvo, *Experimental and Theoretical Study of Electrode Effects in HfO₂ based RRAM*, IEDM 2011, Washington (Etats-Unis).

P. Calka , E. Martinez , C. Guedj , D. Lafond , P. Bayle-Guillemaud , B. Detlefs , J. Roy , J. Zegenhagen , A. Chabli, F. Bertin, *Atomic scale analysis of resistive switch in Pt/NiO/Pt memory cells*, « Material Research Science » spring meeting, MRS 2010, San Francisco (Etats-Unis).

V. Jousseau, C. Guedj, J-F.Nodin, A. Persico, H. Feldis, S. Minoret, A. Roule, H. Grampeix, A. Zenasni, A. Fantini, L. Perniola, P. Gonon, C. Vallée, G. Auvert, J-P. Barnes, E. Martinez, P. Calka, S. Favier, J. Buckley, B. de Salvo, *The Impact of Oxide Properties on Resistive RAM Electrical Characteristics*, MRS spring meeting 2010, San Francisco (Etats-Unis).

V. Jousseau, A. Fantini, J.F. Nodin, C. Guedj, A. Persico, J. Buckley, S. Tirano, P. Lorenzi, H. Feldis, S. Minoret, H. Grampeix, A. Roule, S. Favier, E. Martinez, P. Calka, N. Rochat, G. Auvert, J.P. Barnes, P. Gonon, C. Vallée, L. Perniola, B. de Salvo, *Comparative study of non polar NiO and HfO₂ based OxRRAM cells for future nonvolatile memory applications*, IMW 2010, Séoul (Corée).

C. Guedj, G. Auvert, D. Lafond, E. Martinez, P. Calka, F. Bertin, P. Bayle-Guillemard, A. Chabli, *Evidence for filamentary conduction in Pt/NiO stacks*, ICNT 2010, Pékin (Chine).

Conférences : Poster

P. Calka, E. Martinez, D. Lafond, G. Audoit, D. Mariolle, N. Chevalier, H. Grampeix, C. Cagli, V. Jousseau, C. Guedj, *Observation of a conductive region in the HfO₂/TiN system after resistive switching*, « Nature Conference 2012 - Frontiers in Electronic Materials: Correlation Effects and Memristive Phenomena », Aachen (Allemagne).

P. Calka, E. Martinez, D. Lafond, S. Minoret, S. Tirano, B. Detlefs, J.Roy, J. Zegenhagen, C. Guedj, *Origin of resistivity change in NiO thin films studied by hard X-ray photoelectron Spectroscopy*, « International Conference on Frontiers of Characterization and Metrology for Nanoelectronics », ICF CMN 2011, Grenoble.

P. Calka, E. Martinez, D. Lafond, H. Dansas, S. Tirano, V. Jousseau, F. Bertin, C. Guedj, *Resistivity switching in HfO₂ based OxRRAM devices*, INFOS 2011, Grenoble.

E. Martinez, B. Detlefs, P. Calka, R. Boujamaa, J. Zegenhagen, O. Renault, *Apport de l'HAXPES pour les micro- et nanotechnologies*, « Conférence francophone sur les SPECtroscopies d'Electrons », ELSPEC 2012, Louvain-La-Neuve (Belgique).

Titre : Nanocaractérisation d'oxydes à changement de résistance pour les mémoires résistives.

Résumé : En raison de leur faible consommation d'énergie, les mémoires non-volatiles sont particulièrement intéressantes pour l'électronique portative (clé USB, téléphone, ordinateur portable ...). Les mémoires Flash, qui dominent le marché, atteignent leurs limites physiques et doivent être remplacées. L'introduction de nouveaux matériaux et architectures mémoire est proposée. Les mémoires OxRRAM (Oxide Resistive Random Access Memory) sont des candidats potentiels. Il s'agit de structures M-O-M (Métal-Oxyde-Métal). Le stockage de l'information est basé sur la modulation de la résistance de l'oxyde à l'application d'un champ électrique ou d'un courant. Une meilleure compréhension du mécanisme de changement de résistance de ces dispositifs est nécessaire pour contrôler leurs performances. Nous nous intéressons au claquage diélectrique de l'oxyde, qui initie le mécanisme de changement de résistance. Les mesures physico-chimiques à l'échelle nanométrique sont indispensables à sa compréhension. Dans cette thèse, nous proposons des mesures physico-chimiques, des mesures électriques et des méthodes de préparation d'échantillon adaptées. Les oxydes de nickel et d'hafnium sont étudiés. En plus de la dégradation électrique (chute de résistance), les modifications de ces deux oxydes sont mises en évidence à trois niveaux : la composition chimique, la morphologie et la structure électronique. Nos résultats sont en accord avec le modèle filamentaire basé sur une migration d'oxygène et une conduction via des états dans le gap.

Mots-clés : mémoire résistive, mécanisme de changement de résistance, claquage diélectrique, NiO, HfO₂, spectroscopie de photoélectrons, microscopie électronique en transmission, microscopie à forme atomique, lacunes d'oxygène.

Title : Nanocharacterization of resistance switching oxides for resistive memories.

Abstract : With low energy consumption, non-volatile memories are interesting for portative applications (USB, mobile phone, laptop ...). The Flash memory technology is reaching its physical boundaries and needs to be replaced. New materials and architectures are currently investigated. Oxide Resistive Random Access Memory (OxRRAM) is considered as a good candidate. It is based on a M-O-M (Metal-Oxide-Metal) stack. The information is stored using an electric field or a current that modulates the resistance of the oxide. A better understanding of the resistance switching mechanism is required in order to control the performances of the devices. In this thesis, we investigate the dielectric breakdown that activates the resistance switching properties. Physico-chemical characterization at the nanoscale is required. In this work, we propose proper physico-chemical and electrical measurements. Sample preparation is also considered. Nickel and hafnium oxide are investigated. Besides the resistive switching, we analyze the oxide modification at three levels: the chemical composition, the morphology and the electronic structure. Our results are in agreement with the filamentary conduction model based on oxygen migration and conduction through intermediate band gap states.

Keywords : resistive memory, resistance switching mechanism, dielectric breakdown, NiO, HfO₂, photoelectron spectroscopy, electronic transmission microscopy, atomic force microscopy, oxygen vacancies.
