

“Conmutación resistiva en dispositivos metal–cuprato superconductor crecidos sobre películas delgadas”

Leandro Federico Lanosa

Tesis de Licenciatura en Ciencias Físicas

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Universidad de Buenos Aires

Marzo 2016

TEMA: Mecanismos de conducción en juntas metal/óxido

ALUMNO: Leandro Federico Lanosa

LU N°: 351/02

LUGAR DE TRABAJO: Laboratorio de Bajas Temperaturas, Depto de Física, FCEyN, UBA

DIRECTOR DEL TRABAJO: Dr. Carlos Acha

FECHA DE INICIACION: Mayo 2014

FECHA DE FINALIZACION: Marzo 2016

FECHA DE EXAMEN:

INFORME FINAL APROBADO POR:

Autor: Leandro Federico Lanosa

Jurado

Director: Dr. Carlos Acha

Jurado

Profesora: Dra. Mirta Alicia Gil

Jurado

Profesora: Dra. Victoria Bekeris

Agradecimientos

Quiero agradecer a mi familia, por su apoyo y ayuda a lo largo de toda la carrera y en mi vida por las enseñanzas que me dieron para llegar a ser lo que soy hoy.

A mi novia, Luciana, por acompañarme y aguantarme en las buenas y en las malas, por confiar siempre en mí, sin ella no estaría donde estoy hoy.

A mis amigos y compañeros de la facu, por tirarme siempre buena onda e incentivarme a seguir y por estar dispuestos a ayudarme cuando lo necesité.

A Carlos, mi director, por guiarme y aconsejarme a lo largo de mi paso por el laboratorio y por hacer todo este trabajo posible.

A toda la gente del Laboratorio de Bajas Temperaturas, por estar siempre dispuesta a ayudar, por la buena onda, un muy buen grupo. En particular, a Maricel y Alejandro amigos y compañeros del labo, por ayudarme con todo y estar ahí haciéndome compañía y por supuesto, por ayudar en el proceso de corrección de esta tesis.

Y en general a todos los profesores de la carrera que me fueron enseñando de a poco lo que es ser un físico.

Resumen

En este trabajo se estudian las propiedades de una interfaz Metal/ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) con electrodos de Au depositados mediante la técnica de sputtering sobre films de YBCO superconductor. Se analizan, a diferentes temperaturas, desde los aspectos básicos de la conmutación resistiva bipolar encontrada, hasta el efecto que produce la radiación gamma (γ) en la interfaz como dispositivo de memoria. Por último, se propone un modelo de las curvas características corriente–voltaje (I–V) de la muestra, en base a un mecanismo de conducción tipo Poole–Frenkel y la dinámica de vacancias de oxígeno que permite dilucidar los cambios microscópicos que producen la conmutación resistiva.

Contenido

Agradecimientos	ii
Resumen	iii
Contenido.....	iv
Capítulo 1: Introducción	1
1.1- Memorias no volátiles.....	1
1.2- Conmutación resistiva (CR)	2
1.3- YBCO.....	5
1.4- Mecanismos de conducción.....	6
1.4.1- Permitividad relativa: Modelo de Maxwell-Wagner.....	8
1.5- Motivación	10
Capítulo 2: Desarrollo experimental	11
2.1- Muestras	11
2.1.1- Preparación de contactos	13
2.2- Disposición y protocolo experimental	16
2.2.1- Muestra A	16
2.2.2- Muestra B.....	18
2.2.3- Protocolo.....	18
Capítulo 3: Resultados y discusión.....	20
3.1- Conmutación resistiva	20
3.1.1- Doble juntura	23
3.1.2- V_{SET} , V_{RESET} y tiempo de escritura	27
3.1.3- Amplitud relativa de la CR ($\Delta R/R_{HIGH}$)	30
3.1.4- Relajación.....	30
3.1.5- Radiación	31

3.2- Mecanismo de conducción	34
3.2.1- Parámetros del modelo vs T	41
Conclusiones	47
Perspectivas.....	48
Bibliografía	49

Capítulo 1: Introducción

1.1- Memorias no volátiles

En la actualidad las memorias de almacenamiento flash convencionales funcionan mediante un conjunto de *floating gate transistors* ordenados en forma de grilla (Fig. 1-1).¹

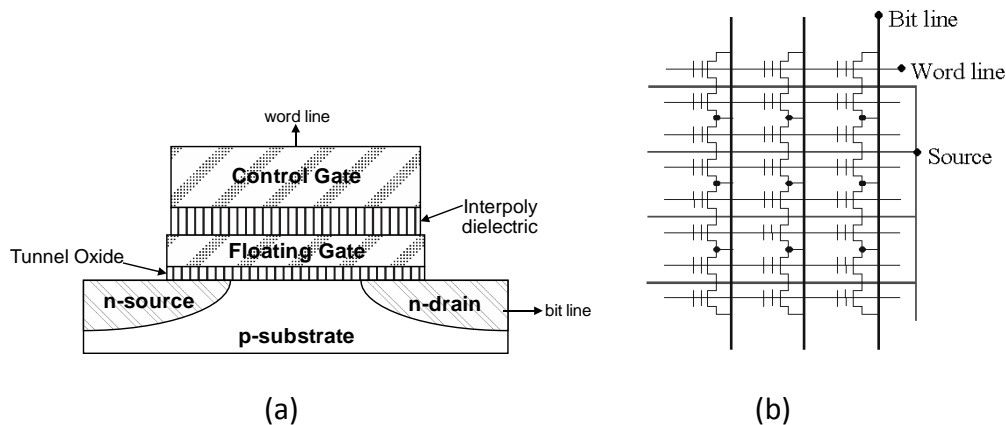


Fig. 1-1: (a) Floating gate transistor. Celda elemental de las memorias flash. (b) Diagrama de una memoria tipo NOR.

A través de los años se ha logrado ir reduciendo el tamaño tanto de la celda unidad como de la grilla que conforma a la memoria. Esto ha permitido aumentar la densidad de memoria almacenada por unidad de área, obteniendo así dispositivos cada vez más pequeños y a la vez con más capacidad. Este tipo de memorias ya está llegando al límite de miniaturización a medida que la industria de semiconductores se acerca a tamaños del orden de 22 nm laterales por celda². El problema radica en que al reducir los tamaños característicos, la física detrás del funcionamiento de estas memorias empieza a fallar, y aun pudiendo reducir todavía más las celdas y las grillas, estas no funcionarían correctamente. Por ejemplo, el *floating gate (FG)* está aislado por los dieléctricos y cumple la función de retener carga para mantener el sistema en estado “0” (o “1” si la libera) (lo que corresponde a un bit de información). El grosor típico del óxido (llamado *Tunnel Oxide*) que está entre el FG y el channel del transistor es de 9-10 nm. Si éste es reducido demasiado aumenta la probabilidad de que se pierda por efecto túnel la carga almacenada en el FG, perdiéndose así el estado de memoria, que en un dispositivo flash típico puede durar 10 años, pero en una situación de este tipo puede durar segundos.

Por estas razones, desde un punto de vista tecnológico, es de vital importancia desarrollar nuevos sistemas de memoria que puedan solucionar estos inconvenientes, o mejor aún evitarlos por completo.

1.2- Conmutación resistiva (CR)

Uno de los posibles candidatos a sustituir a las memorias flash son las memorias reversibles y no volátiles llamadas RRAM (resistive random access memory). Estas memorias tienen como celda unidad a un elemento resistivo de dos terminales que conmuta entre un estado de alta (HRS) y uno de baja (LRS) resistencia ante la aplicación de pulsos eléctricos (Fig. 1-2).^a

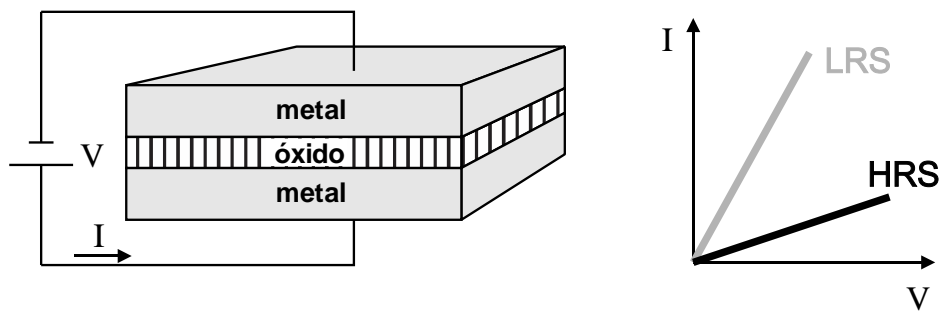


Fig. 1-2: Esquema de la celda unidad y curvas corriente-tensión (I-V) características de las memorias basadas en conmutación resistiva RRAM

La estructura típica de estas memorias es de tipo capacitiva con un material resistivo (óxido semiconductor o aislante) entre dos electrodos metálicos. Existen dos grandes clasificaciones dentro de las RRAM según el procedimiento necesario para realizar el SET (LRS) y RESET (HRS) de la memoria: unipolares y bipolares^{3,4}. En las primeras, la conmutación resistiva (CR) ocurre al cambiar la amplitud del voltaje aplicado sin importar su polaridad. En las segundas, en cambio, la CR se produce al invertir la polaridad.

En la Fig. 1-3 (a) puede observarse una curva I-V típica mostrando la característica curva de histéresis del caso unipolar. Esta curva se obtiene al hacer un barrido de pulsos de voltaje, y de la misma puede inferirse el carácter conmutativo (binario) entre los estados de memoria LRS y HRS indicados en la figura. Comenzando en el estado HRS se aplica un voltaje de SET " V_{SET} " que permite conmutar al estado LRS, y luego si se quiere, con un voltaje de RESET " V_{RESET} " ($V_{RESET} < V_{SET}$) se vuelve al estado HRS, todo parte de un ciclo reversible y no volátil.

^a Las hay también de multi-estados que permiten almacenar más de un bit de información.

En la Fig. 1-3 (b) se observa la curva de histéresis del caso bipolar. La conmutación entre los distintos estados de memoria es diferente en este caso, comenzando en el estado HRS se aplica un pulso " V_{SET} " y el sistema conmuta al estado LRS. Al aplicar un pulso de voltaje " V_{RESET} " de polaridad inversa al anterior se vuelve al estado HRS.

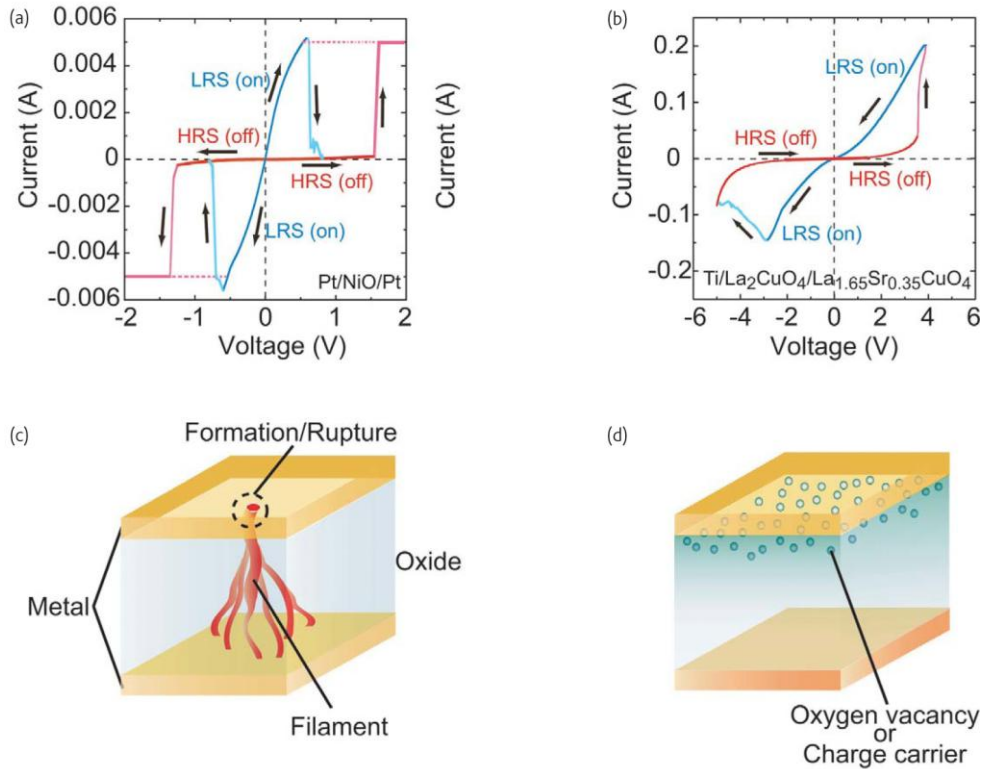


Fig. 1-3: (a) curva de histéresis I-V típica del caso unipolar; (b) el análogo bipolar. (c) camino conductor filamentario; (d) camino conductor tipo interfaz³

Aquí la memoria no es almacenada en forma de carga eléctrica como en las memorias flash, sino como la reconfiguración de átomos o defectos iónicos del material resistivo⁵. Los mecanismos asociados con la generación de dos estados resistivos pueden describirse fenomenológicamente de la siguiente manera: en el primero, Fig. 1-3 (c), con los pulsos de voltaje se crea o se destruye un filamento conductor, teniendo un estado de baja resistencia con el filamento formado y uno de alta con el filamento cortado; en el segundo, Fig. 1-3 (d), se produce un movimiento de vacancias de oxígeno dentro del material cerca de la interfaz debido a la aplicación de los pulsos de voltaje, y con esto la conducción se ve afectada y aumenta o disminuye su resistencia.^b

^b Dentro de los dispositivos que almacenan la memoria según su estado de resistencia, hay otro gran grupo llamado PCM (Phase-change memory), que mediante pulsos conmuta entre las fases amorfa y cristalina, que son estados de alta y baja resistencia, respectivamente.⁴

Una diferencia destacable, es que en el caso filamentario la resistencia de ambos estados no depende del área del electrodo metálico, mientras que en la CR debida a la difusión de oxígenos sí lo hace.

La CR unipolar se ha observado frecuentemente en sistemas con óxidos binarios como por ejemplo Pt/TiO₂/Pt, Pt/ZnO/Pt, Pt/NiO/Pt y Al/ZrO₂/Al⁶ en donde el mecanismo responsable de la CR es el filamento conductor. De todas maneras, se han observado sistemas con conmutación bipolar donde el filamento también es el responsable⁷. Por otro lado, la CR tipo interfaz (Fig. 1-3 (d)), tiene un comportamiento bipolar. En este caso se lo ha observado en óxidos semiconductores y óxidos complejos con estructura de perovskita como YBa₂Cu₃O_{7-δ} (YBCO)^{8,9} y Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ (PCMO)¹⁰. Justamente el film de YBCO es el que será analizado experimentalmente en este escrito.

Desde el punto de vista tecnológico, este tipo de memorias con celdas a dos terminales tienen un diseño más simple, lo que facilita la creación de grillas 2D tradicionales como así también arreglos 3D con celdas apiladas verticalmente que permiten aumentar la densidad de memoria por unidad de área¹¹. Por ejemplo, pueden hacerse o bien acumulando grillas 2D verticalmente, Fig. 1-4(a), o con arreglos más sofisticados que verdaderamente aprovechen el diseño 3D de la memoria, Fig. 1-4(b) (VRRAM).^c

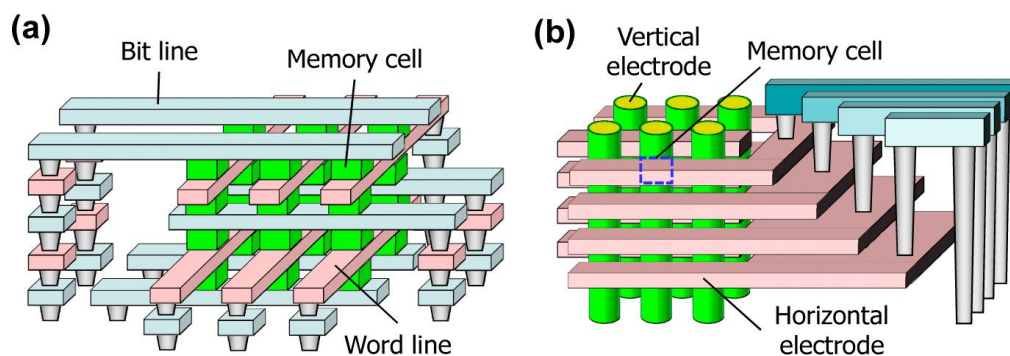


Fig. 1-4: (a) grillas 2D regulares apiladas verticalmente; (b) VRRAM

Al ser la memoria almacenada de manera más “intrínseca”, las RRAM no sufren de las dificultades ya mencionadas sobre la pérdida de carga en las memorias flash y puede ser reducido el tamaño de su celda unidad sin inconvenientes, por lo que se dice que tienen buena escalabilidad. En la actualidad el tamaño de celda mínimo alcanzado es de

^c Adaptación del diseño 3D de las memorias flash tipo NAND, VNAND

$10 \times 10 \text{ nm}^2$ e incluso podría reducirse hasta el tamaño del propio filamento (menor a los 5 nm). Otra ventaja con respecto a las memorias flash es la velocidad de escritura donde 10 ns es suficiente contra los 100 μs de las flash tipo NAND.⁴

Además, a diferencia de las memorias flash, al almacenarse la memoria de esta manera más estructural, las RRAM parecen ser buenas candidatas a funcionar en medios hostiles, como los aeroespaciales o los de la industria nuclear, en donde las memorias comerciales actuales presentan fallas.¹²

Al ser una tecnología en desarrollo, quedan cuestiones técnicas a resolver y entender como inestabilidades en el proceso de lecto/escritura, desarrollo de los elementos selectores de las celdas en la grilla, etc.⁴ Para poder encarar estos y otros inconvenientes, en la actualidad el modelado microscópico de la formación del filamento o el de la redistribución de oxígenos son tareas de suma importancia y en constante desarrollo¹³. Más allá de la caracterización propia de la celda como elemento de memoria en sí, uno de los caminos a seguir para el entendimiento de la CR es el de comprender los mecanismos de conducción subyacentes, con el objetivo final de elucidar los procesos microscópicos involucrados. Al comprender en detalle los mecanismos físicos responsables de la CR, será posible evaluar materiales, tamaños y formas que permitan satisfacer las demandas del sector tecnológico.

1.3- YBCO

En esta Tesis se analizará una estructura del tipo Metal/YBCO/Metal, en particular, el 123-YBCO no-estequiométrico (con defectos), $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Este es un óxido con estructura del tipo perovskita (Fig. 1-5), principalmente conocido por ser el primer superconductor de alta temperatura, con una temperatura de transición superconductora, T_c , mayor a la temperatura de ebullición del Nitrógeno líquido (77 K)¹⁴⁻¹⁶.

Según el nivel de deficiencias de oxígeno δ , éste cambia sus propiedades de conducción y su estructura cristalina. A medida que δ crece, se transforma desde un superconductor ortorrómbico ($0 \leq \delta \leq 0.65$), a un aislante o semiconductor tetragonal ($0.65 \leq \delta < 1$)¹⁷⁻²⁰. En la Fig. 1-5 puede verse la estructura cristalina del YBCO óptimamente dopado, con $\delta \approx 0$. En este caso tiene un comportamiento metálico y a una $T_c \approx 90 \text{ K}$ la resistencia cae a cero convirtiéndose en superconductor. A medida que δ aumenta, la T_c baja. Cuando $\delta=1$ los oxíge-

nos O(1) no están presentes, y el material, ahora aislante, no entra en fase superconductora (Fig. 1-6).

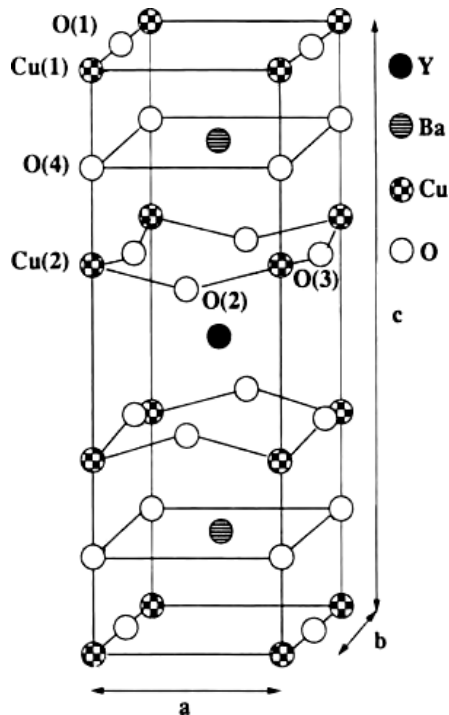


Fig. 1-5: Celda unidad ortorrómbica del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ con todas las vacancias de oxígeno llenas ($\delta=0$)¹⁸

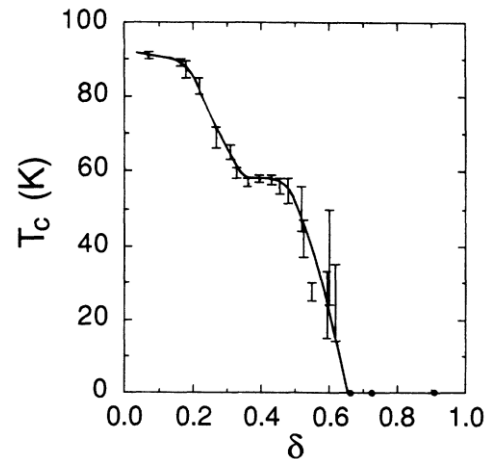


Fig. 1-6: Temperatura de transición superconductora, T_c , en función de la deficiencia de oxígeno δ de muestras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ¹⁷

Se podría decir, en general, que la mayoría de los óxidos de cobre superconductores son aislantes convertidos en superconductores gracias a la introducción de defectos que alteran la estructura electrónica.²¹

Cerca de una interfaz Metal/YBCO se observa⁹ que al aplicar un campo eléctrico se produce un cambio local del dopaje de oxígenos generando un comportamiento tipo aislante, aún en presencia de una muestra superconductora de YBCO óptimamente dopado.

1.4- Mecanismos de conducción

Por lo mencionado previamente, es pertinente presentar los principales mecanismos de conducción eléctrica a través de una juntura metal-aislante, indicando cuál es la dependencia de la corriente eléctrica con la temperatura y el voltaje aplicado [$I(T, V)$].

Fowler-Nordheim, Ec. 1-1 : Este mecanismo está dado por la conducción de electrones por efecto túnel a través de una porción de la barrera presente entre el metal y el óxido.(Fig. 1-7 (a))

Schottky, Ec. 1-2: En este caso, la corriente está dada por electrones que logran superar, por emisión térmica, la barrera de potencial entre el metal y el óxido (ϕ_B) disminuida por la acción del potencial eléctrico externo V . (Fig. 1-7 (b))

Poole-Frenkel, Ec. 1-3: Similar a Schottky, también es un proceso térmicamente asistido, pero ahora la barrera a superar es la impuesta por defectos dentro del propio óxido, la cual también se ve disminuida por V . (Fig. 1-7 (c))

Fowler-Nordheim:	$I = \tilde{A}_{FN} V^2 \exp\left[\frac{-b}{V}\right]$	Ec. 1-1
Schottky:	$I = \tilde{A}_{SC} T^2 \exp\left[\frac{q}{kT} (a\sqrt{V} - \phi_B)\right]$	Ec. 1-2
Poole-Frenkel:	$I = \tilde{A}_{PF} V \exp\left[\frac{q}{kT} (2a\sqrt{V} - \phi_B)\right]$	Ec. 1-3
Óhmico:	$I = \tilde{A}_{ohm} V \exp\left[\frac{-c}{T}\right]$	Ec. 1-4
Space-Charge Limited Current:	$I = \tilde{A}_{SCLC} V^2$	Ec. 1-5
<p>Tabla 1-1: Mecanismos de conducción básicos en aislantes. $\phi_B \equiv$ alto de la barrera; $a \equiv \sqrt{q / 4\pi\epsilon_0\epsilon' d}$; $q \equiv$ carga de los portadores; $\epsilon' \equiv$ parte real de la permitividad relativa del aislante; $d \equiv$ ancho del aislante; $k \equiv$ constante de Boltzmann; $\epsilon_0 \equiv$ permitividad del vacío; \tilde{A}, b, c constantes que dependen de parámetros internos y geométricos del material.²²</p>		

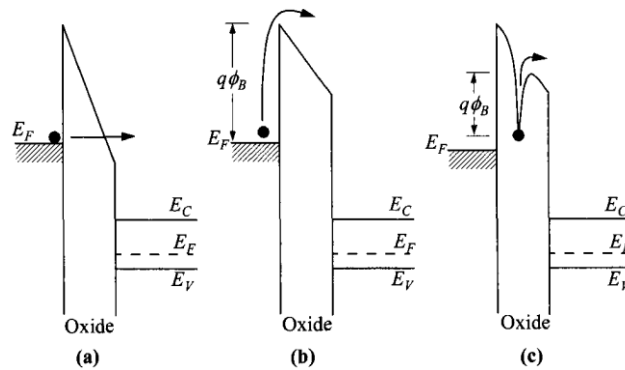


Fig. 1-7: Diagrama de bandas de los mecanismos de conducción: (a)Fowler-Nordheim; (b)Schottky; (c)Poole-Frenkel.²²

Óhmico, Ec. 1-4: Ocurre a bajo voltaje y alta temperatura, por electrones térmicamente excitados saltando entre estados aislados llevando a un mecanismo tipo óhmico con una dependencia exponencial en temperatura.

Space-Charge Limited Current, Ec. 1-5: En situaciones donde los portadores de carga pueden entrar más fácilmente al aislante que en los casos anteriores, la alta densidad de portadores presentes genera una gradiente de cargas dentro del óxido que limita a la propia corriente.

Para un dado aislante, el tipo de conducción dominante puede ir cambiando según el rango de temperatura y voltaje utilizado. Es más, los procesos no son necesariamente independientes, sino que puede haber una combinación entre ellos y otro tipo de procesos según el tipo de material, como por ejemplo Variable Range Hopping (VRH) para sistemas altamente desordenados.^{9,22}

1.4.1- Permitividad relativa: Modelo de Maxwell-Wagner

Será de utilidad recordar el modelo de Maxwell-Wagner²³ para la permitividad relativa compleja total, ϵ_r , de un condensador de dos capas, ver Fig. 1-8.

Maxwell-Wagner es un proceso de polarización de interfaz. A diferencia de la polarización típica generada por desplazamientos u orientaciones de átomos y moléculas ligadas que producen cambios locales al campo eléctrico aplicado, la polarización de interfaz se debe a portadores de carga libres que viajan y se acumulan en la superficie de contacto entre dieléctricos provocando distorsiones de campo a gran escala.

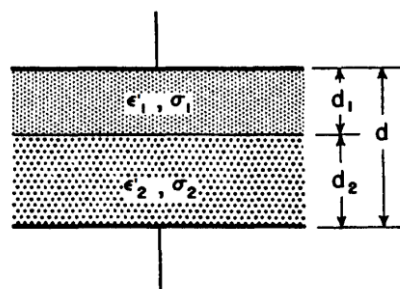


Fig. 1-8: Condensador de dos capas. $\epsilon'_i, \sigma_i, d_i$: permitividad real, conductividad y ancho de la capa dieléctrica i —ésima.²³

Planteando el circuito equivalente al condensador de la Fig. 1-8, puede verse^{23,24} que la parte real, ε' , e imaginaria, ε'' , de la permitividad relativa compleja, ε_r , en función de la frecuencia, ω , del campo eléctrico aplicado son:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \quad \text{Ec. 1-6}$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{d\sigma_1\sigma_2}{\omega\varepsilon_0(d_1\sigma_2 + d_2\sigma_1)} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad \text{Ec. 1-7}$$

donde la permitividad real a baja frecuencia o estática, $\varepsilon_s \equiv \varepsilon'(\omega = 0)$, a alta frecuencia o dinámica, $\varepsilon_\infty \equiv \varepsilon'(\omega \rightarrow \infty)$, y el tiempo de relajación, τ , son:

$$\varepsilon_s = \frac{d(d_1\varepsilon_1/\sigma_1^2 + d_2\varepsilon_2/\sigma_2^2)}{(d_1/\sigma_1 + d_2/\sigma_2)^2} \quad \text{Ec. 1-8}$$

$$\varepsilon_\infty = \frac{d}{d_1/\varepsilon_1 + d_2/\varepsilon_2} \quad \text{Ec. 1-9}$$

$$\tau = \frac{\varepsilon_0(d_1\varepsilon_2 + d_2\varepsilon_1)}{\sigma_1d_2 + \sigma_2d_1} \quad \text{Ec. 1-10}$$

siendo $d = d_1 + d_2$ y ε_0 la permitividad del vacío.

Como comentario adicional, es fácil ver que hay una equivalencia entre un sistema dieléctrico de dos capas y uno de muchas capas formadas por la división en subcapas de las dos originales, que a su vez es equivalente a un sistema con estas múltiples capas reordenadas aleatoriamente. Teniendo en cuenta que la cantidad relativa entre los medios 1 y 2 debe mantenerse, la permitividad del sistema de dos capas es la misma que la del sistema de múltiples capas reordenadas, Fig. 1-9.

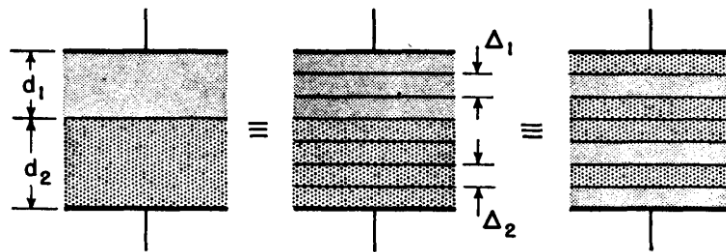


Fig. 1-9: Equivalencia entre un sistema dieléctrico de dos capas con uno multicapa.²³ (Δ_i indica el ancho de la subcapa del medio i)

1.5- Motivación

Se quiere complementar lo hecho previamente sobre la CR en YBCO cerámico por el grupo de trabajo a cargo del Dr. Carlos Acha del Laboratorio de Bajas Temperaturas(**LBT**), FCEyN, UBA. El objetivo de la presente Tesis, es hacer los estudios en *films* de YBCO, en estructuras Metal/YBCO/Metal, teniendo en cuenta que los films tienen la escalabilidad requerida por el sector tecnológico. Se profundizará en el análisis de los mecanismos de conducción subyacentes que puedan ayudar a comprender el fenómeno de conmutación resistiva en este sistema. Además, considerando las posibles aplicaciones tecnológicas, se intentará determinar si este dispositivo de memoria es capaz de funcionar en medios hostiles, como los aeroespaciales, haciendo un estudio posterior a la aplicación de radiación gamma (γ).

Capítulo 2: Desarrollo experimental

2.1- Muestras

Se utilizaron films de YBCO producidos por el grupo liderado por el Dr. Michel Boudard, LMGP (CNRS), Grenoble INP-Minatec, Francia. Estas muestras fueron caracterizadas en origen mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Fig. 2-1, Difracción de Electrones por Retrodispersión (EBSD), Fig. 2-2, y Difracción de Rayos X, Fig. 2-3.

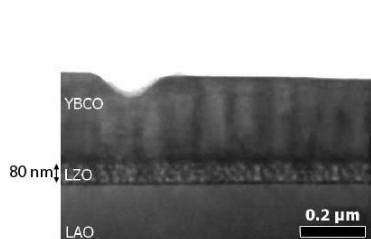


Fig. 2-1: Imagen TEM obtenida en condiciones de síntesis estándar (zona axial [100] LAO).

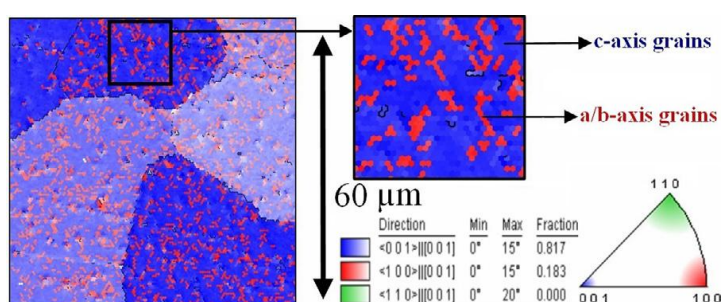


Fig. 2-2: Mapa EBSD.

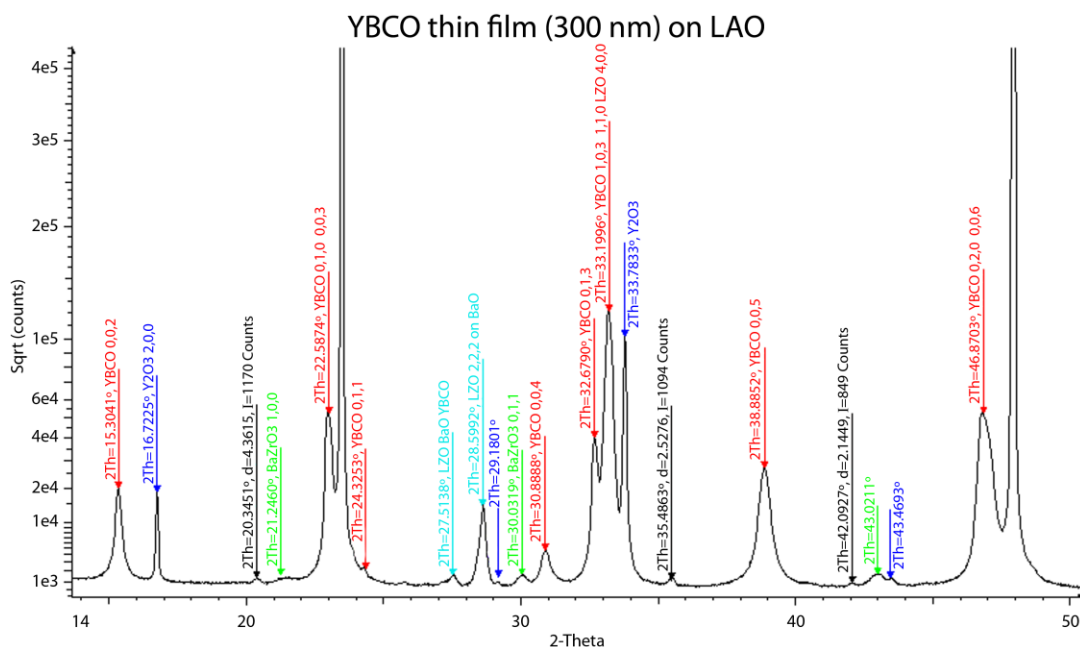


Fig. 2-3: Diagrama de difracción de rayos X del film de YBCO, donde se observan las reflexiones de la fase mayoritaria (YBCO en fase ortorrómbica: $a=3.78\text{\AA}$; $b=3.89\text{\AA}$; $c=11.68\text{\AA}$) junto con las impurezas de Y₂O₃, LAO y La₂Zr₂O₇, estas dos últimas pertenecientes al sustrato utilizado.

Las muestras, como puede verse en la Fig. 2-1, están compuestas por el sustrato de LaAlO_3 (LAO), una capa intermedia de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZO) de 80 nm y el film superior de YBCO de 300 nm aproximadamente. La capa LZO fue preparada por MOD^d sobre el sustrato LZO, y luego la capa de YBCO fue depositada por MOCVD^e. El LZO previene la oxidación del sustrato durante la deposición del film de YBCO, a la vez que asegura la compatibilidad estructural entre el YBCO y el LAO.

La Fig. 2-2 y Fig. 2-3 muestran un film policristalino texturado, con buena cristalinidad y un bajo nivel de impurezas, manteniendo una orientación cristalográfica preferencial en 001 (eje-C, ver Fig. 1-5).

Como complemento, se realizó para esta tesis un estudio de la resistividad en función de la temperatura del film de YBCO. Las mediciones fueron a realizadas a cuatro terminales (4W) con contactos equiespaciados depositados por la técnica de sputtering sobre la superficie del film (ver siguiente sección 2.1.1-).

Se tiene una muestra plana con separación entre contactos ($s \approx 0,37$ mm) mucho mayor al espesor del film ($t \approx 300$ nm), por lo que la resistividad, ρ , puede escribirse en función de la resistencia medida a cuatro terminales, R_{4W} , como $\rho = R_{4W} \cdot (f t \pi / \ln(2))$, donde f es un factor de corrección geométrico que en nuestro caso es aproximadamente 0,95.²⁵ En la Fig. 2-4 puede observarse la resistividad calculada con este criterio.

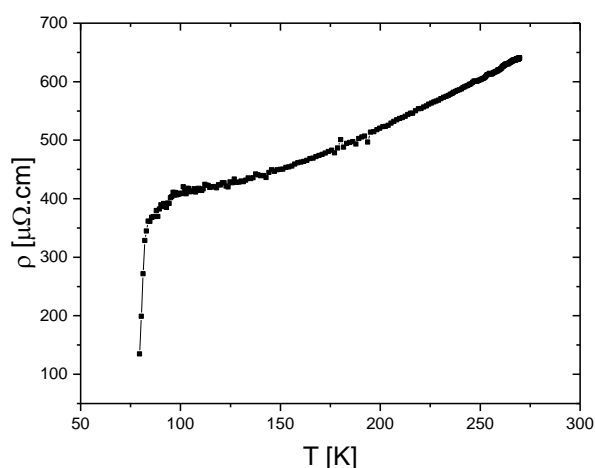


Fig. 2-4: Resistividad vs Temperatura de la muestra de YBCO, se observa una $T_c \approx 85$ K.

^d Metal–Organic decomposition

^e Metal–Organic Chemical Vapor Deposition

En la curva ρ_{vsT} se nota una transición ancha (~ 10 K) alrededor de una $T_c \approx 85$ K, que no percola al estado superconductor. Adicionalmente, el valor de la resistividad es algo alto para un film texturado, ya que su valor se acerca al de un material policristalino^{26,27}, y muestra una dependencia en temperatura que se aleja de un comportamiento lineal. Todos estos resultados indican que se trata de un film texturado pero algo impuro y/o desoxygenado en bordes de grano.

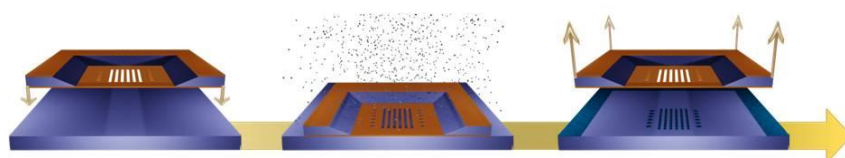
De esta forma, las muestras a analizar son films texturados de YBCO superconductor en fase ortorrómbica óptimamente dopado, aunque con algún grado de impurezas o vacancias de oxígeno en bordes de grano.

2.1.1- Preparación de contactos

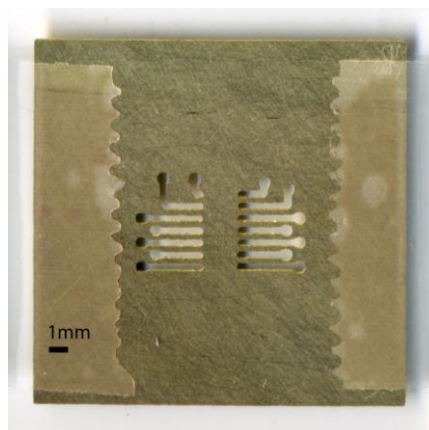
Para realizar el estudio del fenómeno de CR y transporte eléctrico, a los films de YBCO se les depositaron contactos metálicos con el fin de obtener junturas metal/YBCO/metal. A diferencia de la estructura capacitiva de la Fig. 1-2, los contactos fueron dispuestos de manera planar sobre la superficie de los films.

Se armaron dos muestras, A y B, con distinta distribución de contactos, con objetivos diferentes. La muestra A, con muchos contactos, se pensó para mediciones en cantidad, donde se pudiera verificar la repetitividad del fenómeno de conmutación resistiva en condiciones normales y luego de irradiar la muestra con radiación γ . La muestra B, con cuatro contactos equiespaciados, se diseñó para mediciones precisas a 4 y 3 terminales (4W y 3W) que permitieran evaluar y caracterizar individualmente cada contacto, tanto en el fenómeno de CR, como en el mecanismo de conducción subyacente.

El depósito se hizo mediante la técnica de litografía estencil por sputtering. Este método consiste en colocar una máscara de sombra sobre la muestra (Fig. 2-5), para hacer el depósito de los contactos mediante sputtering según el esquema dispuesto en la máscara. La litografía estencil tiene la ventaja de no usar tratamientos químicos (como, por ejemplo, sí lo hace la técnica de *lift-off*), pero se pueden generar inconvenientes como Clogging (obstrucción de las aberturas) y Blurring (esfumado de los contactos). Haciendo una evaluación de lo antes mencionado, junto con el tamaño típico de los contactos aquí utilizados, se decidió que el método de la máscara de sombra era adecuado.



(a)



(b)

Fig. 2-5: (a) Esquema de la técnica de litografía estencil. (b) Máscara de sombra hecha en bronce para la muestra A. Tamaño aproximado 20x20 mm, espesor 0,1 mm.

En la muestra A (Fig. 2-6 (a)) de $(10,2 \times 5,5 \times 0,48^f)$ mm aproximadamente, se realizó el diagrama de contactos de la Fig. 2-5 b) en Au, junto a un electrodo central de Pt. De esta manera, se obtuvieron 14 estructuras del tipo Pt/YBCO/Au. Luego, se colocó la muestra sobre un circuito PCB, adherida con un barniz especial^g resistente a bajas temperaturas, y se conectaron los contactos de Au y Pt con el circuito de cobre, mediante un hilo de Au con pintura de plata en sus extremos, (Fig. 2-6 b)). Luego, mediante una conexión intermedia con hilo de cobre y estaño al final del circuito PCB, era posible realizar las mediciones sin entrar en contacto directo con la muestra corriendo el riesgo de dañarla.

Para la preparación de la muestra B, Fig. 2-7, se procedió de idéntica manera, pero en este caso utilizando otra máscara, se depositaron cuatro contactos equiespaciados, uno de Pt y tres de Au, separados por una distancia promedio de 0,37 mm y cada uno con un tamaño aproximado de $(0,7 \times 1,25)$ mm.

En cada muestra, uno de los contactos se hizo de Pt ya que se observó previamente²⁸ que la interfaz Pt/YBCO tiene una resistencia pequeña en comparación a la de Au/YBCO, y

^f 0,48 mm es el grosor total aproximado de la muestra: YBCO ~ 300 nm, LZO ~ 80 nm y el restante LAO.

^g General Electric 7031

además la “amplitud” de su CR es despreciable. De esta manera, es posible centrar los estudios en una juntura Au/YBCO sin interferencia de otra.

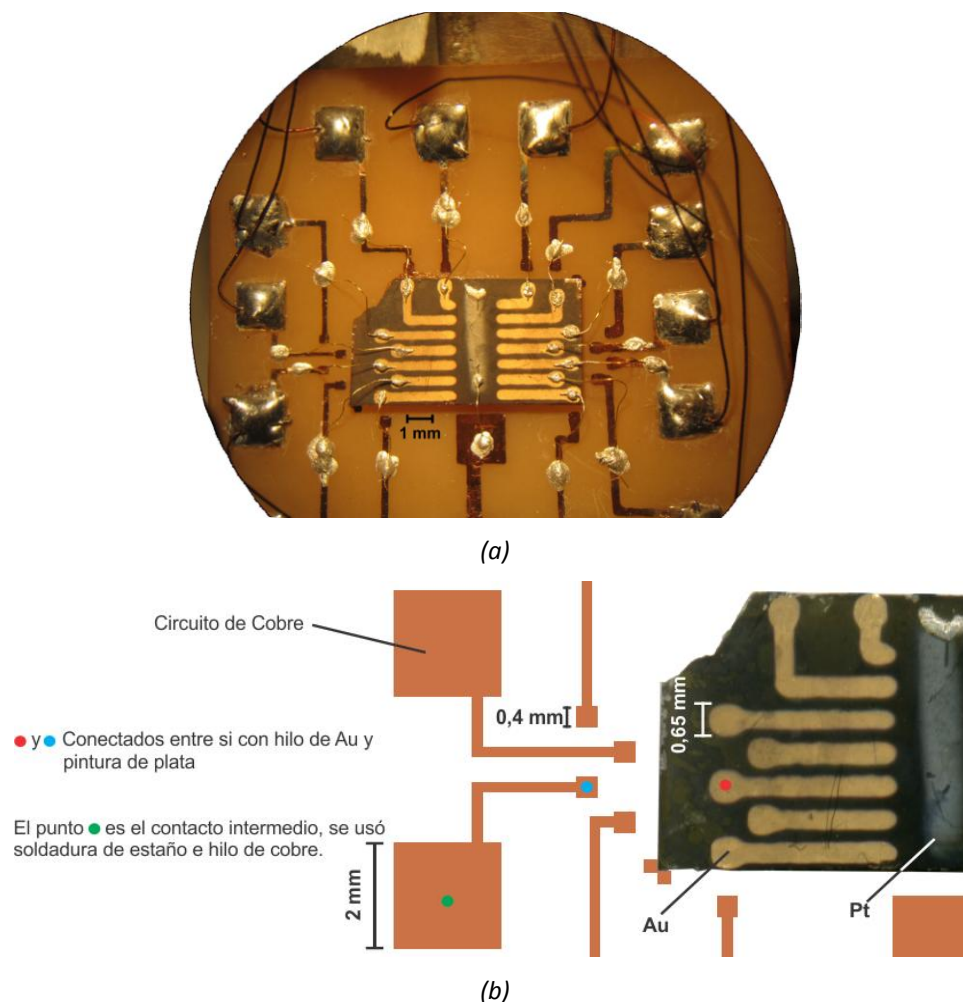


Fig. 2-6: (a) Muestra A: film de YBCO de $(10,2 \times 5,5 \times 0,48)$ mm, con contactos de Au y uno central de Pt, sobre circuito PCB para su medición. (b) Diagrama de conexiones entre la muestra y el circuito PCB.

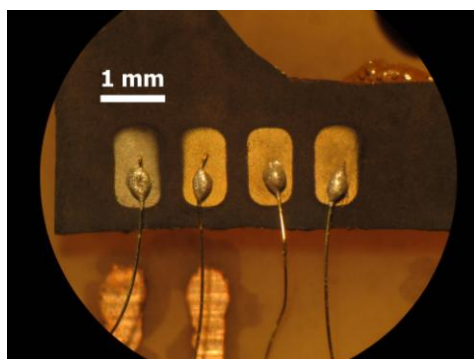


Fig. 2-7: Muestra B: film de YBCO de $(7 \times 3,5 \times 0,48)$ mm, con un contacto de Pt (primero a la izquierda) y tres de Au, sobre el circuito PCB para su medición.

2.2- Disposición y protocolo experimental

Para poder analizar la CR y el mecanismo de transporte a diferentes temperaturas, la muestra junto a un termómetro de *carbon-glass* en buen contacto térmico, fueron colocados en una celda y conectados a un crióstato (caña) de acero inoxidable con un conector múltiple en su interior. La celda protege la muestra al introducir el sistema en un baño térmico a baja temperatura, a la vez que permite tener contacto eléctrico con los electrodos de la muestra y el termómetro, a través de un conector múltiple externo directamente conectado al interno, Fig. 2-8^h.



Fig. 2-8: a) Crióstato de aluminio montado en el sistema automático; b) termo con He utilizado para alcanzar las temperaturas de medición; c) celda donde se coloca la muestra y el termómetro.

2.2.1- Muestra A

Las mediciones en la muestra A, fueron realizadas a dos terminales (2W), mandando pulsos de voltaje y midiendo corriente con una fuente Keithley 2400 entre el contacto de Pt (polaridad negativa) y uno de Au (polaridad positiva), Fig. 2-9.

^h Imágenes extraídas de la Tesis Doctoral de la Dra. M. G. Rodríguez, Depto de física, FCEyN, UBA, 2015.

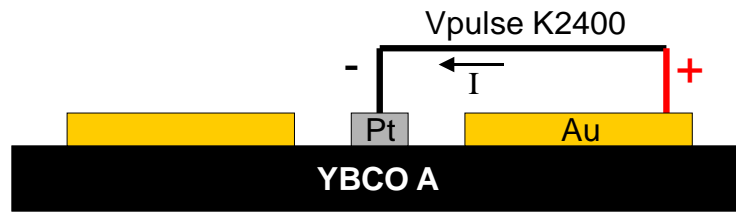


Fig. 2-9: Esquema lateral de la muestra *A*, los pulsos de voltaje y medición de corriente (2W) se realizan con la Keithley 2400 entre el contacto central de Pt y alguno de los contactos de Au.

La caña era colocada en un sistema automático con un motor paso a paso que permitía cambiar la altura de la misma dentro de un termo de helio líquido para poder regular así la temperatura de la muestra (ver Fig. 2-8). Así mismo, su conector múltiple externo era conectado a una matriz dinámica de un equipo Hewlett Packard modelo 34970A, que permitía seleccionar uno u otro de los 14 contactos de Au donde los pulsos de voltaje eran aplicados.

Tanto el motor paso a paso como la matriz dinámica HP34970A y la fuente K2400 eran conectados al puerto GPIB de una PC y controlados mediante un programa hecho en LabView. La programación del mismo fue parte importante de esta Tesis, ya que con este se sincronizaban los dispositivos y se modificaban, según fuese requerido, los parámetros de medición como temperatura, tiempos y voltajes. A la vez, permitía registrar los valores del termómetro y el voltaje y la corriente entre los contactos de la muestra para su posterior análisis.

Para poder identificar a cada junta de esta muestra, se las denominó de la siguiente manera: al YBCO/Pt como la junta A ("J.A") y a las juntas YBCO/Au, en orden, desde "J.B" a "J.O" como se muestra en la Fig. 2-10.

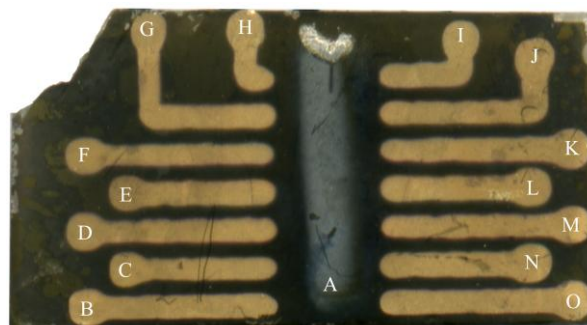


Fig. 2-10: Nomenclatura asignada a cada junta de la muestra *A*.

2.2.2- Muestra B

Por otro lado en la muestra B, las mediciones se realizaron a tres terminales (3W), lo que permitía evaluar independientemente cada contacto. Para esto, además de la fuente K2400, se utilizó un osciloscopio Tektronix 3034.

Mientras se mandaban pulsos de voltaje y se medía corriente entre el contacto “2” de Au (+) y el “1” de Pt (-) con la fuente K2400, usando el TEK3034 se medía voltaje entre los contactos 2-1 en el canal 1 y 3-1 en el canal 2. De esta manera, con el osciloscopio se registraba el voltaje que era mandado por la fuente y la diferencia de potencial de un contacto de Au del centro con el de Pt (3W). (Fig. 2-11)

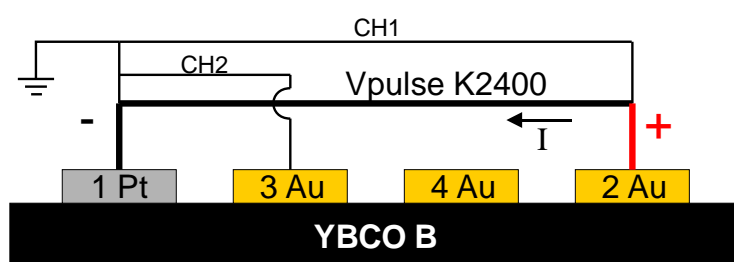


Fig. 2-11: Esquema lateral de la muestra B, eran mandados pulsos de voltaje y medida la corriente entre el contacto de Au (2) y el de Pt (1) con la Keithley 2400. Con el TEK3034 se registraba el voltaje entre los contactos 2-1 con el canal 1 y 3-1 con el canal 2.

El contacto número “4” en la Fig. 2-11, no fue utilizado en las mediciones de CR y transporte, pero fue de utilidad al caracterizar la muestra en las mediciones a cuatro terminales (4W) de la resistividad del YBCO en función de la temperatura, para la determinación de la temperatura crítica superconductora, Fig. 2-4.

Al igual que en la muestra A, sumado ahora el osciloscopio, todos los dispositivos y parámetros del experimento son controlados y registrados en la PC con el programa hecho en LabView. En este caso, al ser sólo una estructura Pt(1)/YBCO/Au(2) medida a 3W, las conexiones eran directas y no hubo necesidad de utilizar la matriz dinámica HP34970A.

2.2.3- Protocolo

Como es sabido por estudios previos^{8,9,28}, las juntas Au/YBCO tienen una conmutación resistiva de carácter bipolar, por lo tanto, al querer hacer una evaluación de éstas, se debe tener en consideración que la CR de baja a alta resistencia ($R_{\text{LOW}} \rightarrow R_{\text{HIGH}}$) ocurre a un voltaje de polaridad inversa al de la CR de alta a baja resistencia ($R_{\text{HIGH}} \rightarrow R_{\text{LOW}}$).

El protocolo de medición de la CR consiste en mandar con la fuente K2400 un pulso de 10 ms de voltaje variable (V_{PULSE}) entre el contacto de Pt y el de Au, y aproximadamente 100 ms después, un pequeño pulso de BIAS fijo ($V_{BIAS} = 0,1V$) para calcular el estado de resistencia remanente (R_{REM}) luego de la aplicación del primer pulso.

Esto es repetido en un ciclo que comienza incrementando V_{PULSE} desde 0V en pasos de 0,1V hasta llegar a un V_{MAX} de polaridad positiva, luego decrece hasta llegar a un V_{MIN} de polaridad negativa y aumenta hasta terminar nuevamente en 0V. El V_{PULSE} realiza un “loop” de voltajes entre $0V \rightarrow V_{MAX} \rightarrow V_{MIN} \rightarrow 0V$, Fig. 2-12.

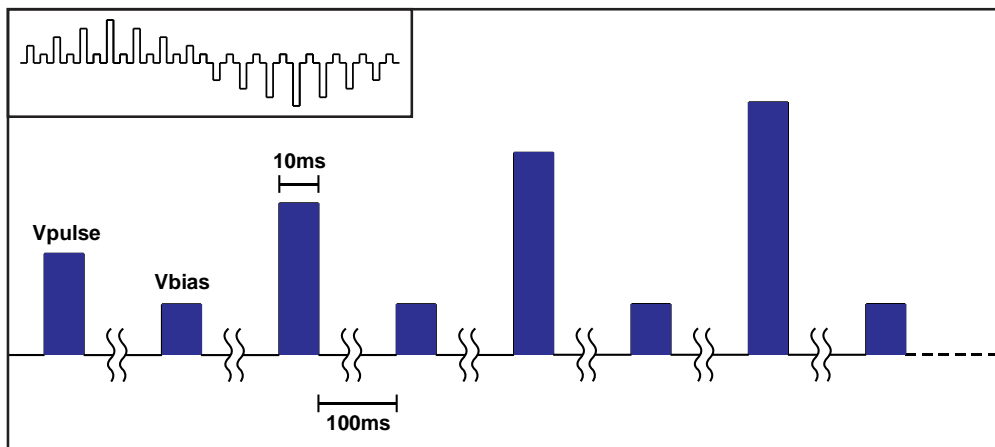


Fig. 2-12: Protocolo de pulsos de voltaje. Luego de un pulso de voltaje V_{PULSE} se manda un pulso pequeño V_{BIAS} para evaluar el cambio que el primero produjo. En el inserto de la figura, se observa el esquema del ciclo completo.

Capítulo 3: Resultados y discusión

3.1- Conmutación resistiva

Se analiza primero el mecanismo de CR en forma simple como es visto a 2W medido en la muestra A. Para el estudio se aplicó el protocolo descrito anteriormente variando V_{PULSE} en un “loop” de voltajes entre $0V \rightarrow 5V \rightarrow -8V \rightarrow 0V$ a pasos de $0.1V$ y con un $V_{BIAS} = 0,1V$, en un rango de temperaturas entre 280 K y 40 K a intervalos de 10 K aprox.

En la Fig. 3-1 (a) puede verse un RHSL (resistive hysteresis switching loop) típico, este exhibe el cambio en la resistencia remanente (R_{rem}) luego de aplicarse cada pulso de voltaje en el loop. Comenzando en $0V$, al ir aumentando el voltaje el sistema se mantiene, ①, en un estado de alta resistencia (HRS, high resistive state). Luego a un dado pulso de voltaje de $V_{SET} \approx +2.5V$ se produce una disminución repentina de la resistencia, ②, hasta llegar a un estado de baja resistencia (LRS). Dicho valor se mantiene, ③, y luego de cambiar la polaridad y llegar a un $V_{RESET} \approx -3.8V$ se vuelve nuevamente al estado HRS. Al continuar más allá, ⑤, hasta llegar a los $-8V$ se observa que inesperadamente, por circular por voltajes negativos, la resistencia baja levemente para luego volver a subir en la finalización del loop en ⑥ llegando al estado HRS y completando el ciclo. El cambio en la resistencia observada entre los estados HRS y LRS, $R_{HIGH} \approx 47\text{ k}\Omega \rightarrow R_{LOW} \approx 5\text{ k}\Omega$, es del orden del 900%.

Exactamente en la misma medición se puede observar la contraparte de este ciclo en la curva de histéresis del gráfico I-V, Fig. 3-1 (b). Comienza en HRS, ①, al llegar a V_{SET} la curva empieza a hacerse un poco más errática luego de la CR. Se continua recorriendo la curva en el estado LRS, ③, volviéndose al estado HRS en V_{RESET} , pasando por la zona inesperada, ⑤, donde la R_{rem} vuelve a bajar, y se completa el ciclo finalizando en el estado HRS, ⑥.

Los valores de V_{SET} y V_{RESET} son estimativos, notar que en ② la R_{rem} continua disminuyendo hasta llegar al estado LRS, no así tanto el V_{RESET} en donde, en este caso particular, el cambio resistivo es más abrupto. De hecho, también, los V_{SET} y V_{RESET} , a una temperatura dada, cambian en las diferentes juntas, e inclusive puede no haber un cambio abrupto que permita definirlos correctamente. Así también, los valores de R_{HIGH} y de R_{LOW} varían de

juntura en juntura. Esto puede verse en las Fig. 3-2 y Fig. 3-3 donde se grafican los RHSL de diferentes junturas Pt/YBCO/Au de la muestra A a $T=278\text{ K}$ y $T=200\text{ K}$ respectivamente.

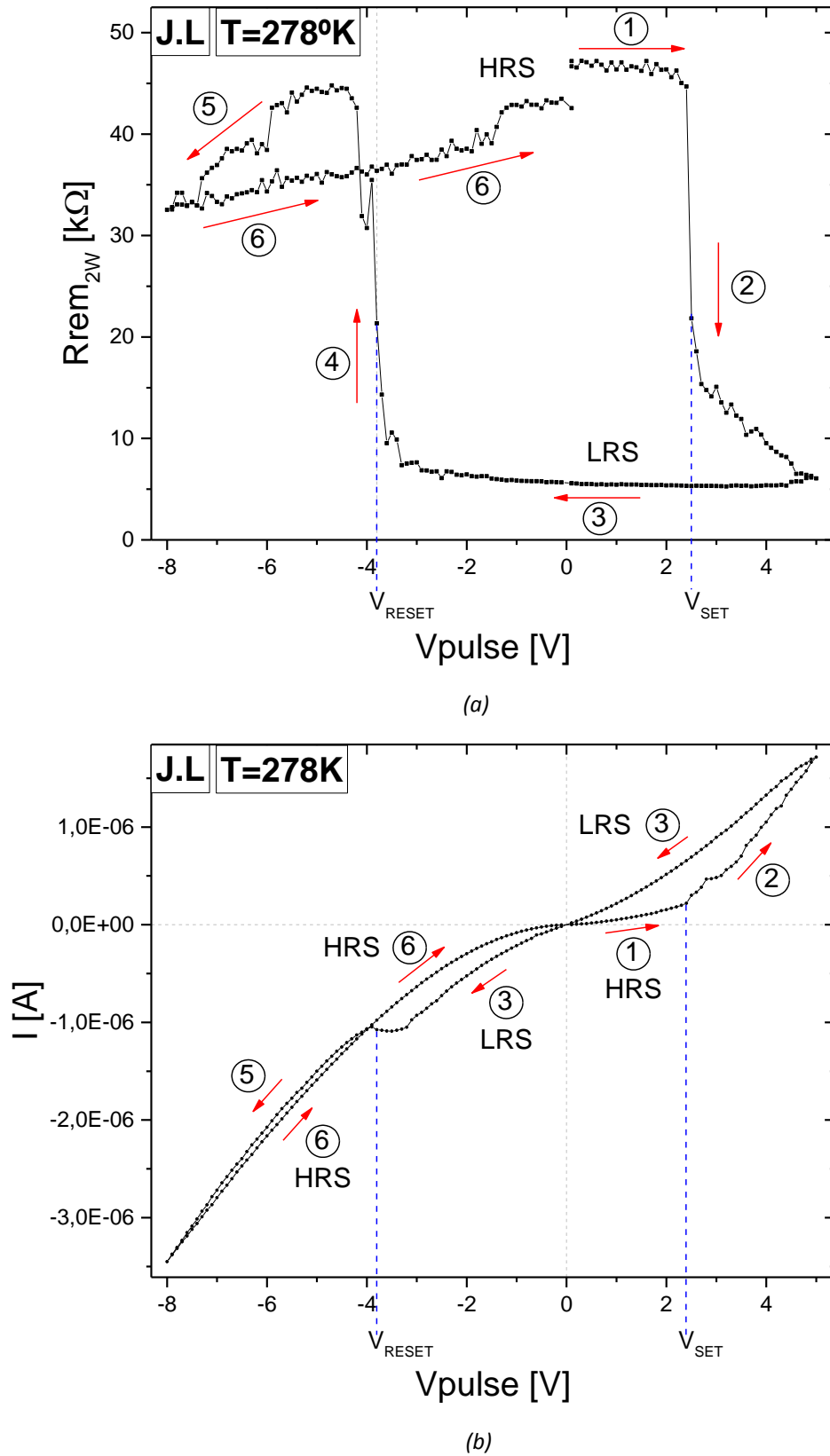


Fig. 3-1: A 2 terminales: (a) RHSL: R_{rem} vs V_{pulse} ; (b) Curva de histéresis I - V ; a $T=278\text{ K}$ de la juntura J.L

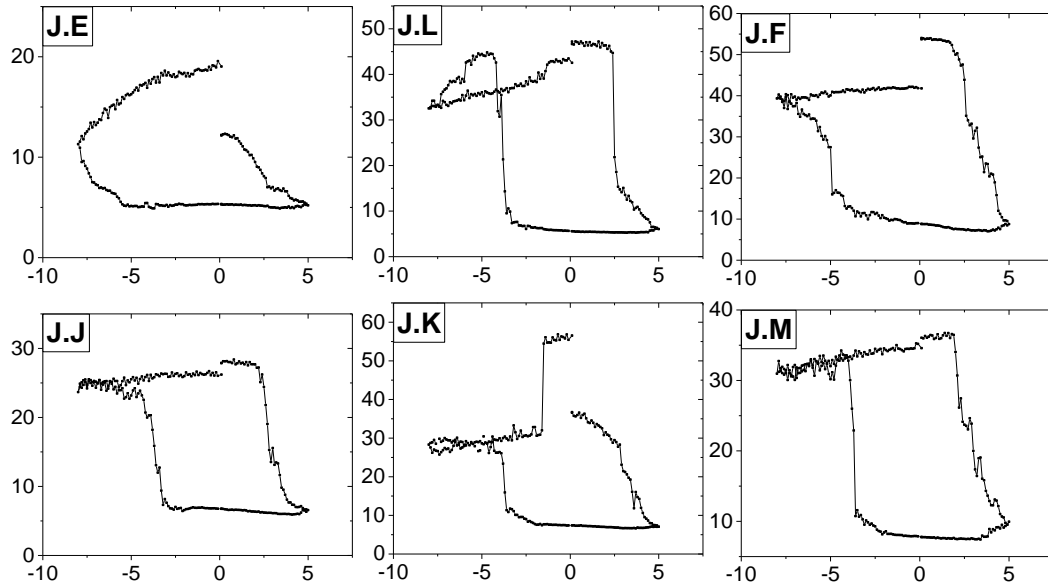


Fig. 3-2: A 2W: RHSL: R_{rem} vs V_{pulse} de diferentes juntas Pt/YBCO/Au de la muestra A; Todos a la misma temperatura $T=278$ K. El eje vertical ($R_{rem_{2W}}$) está en $k\Omega$ y el horizontal (V_{pulse}) en Volts. Hay que mirar el sentido de los ciclos siempre empezando en $V_{pulse}=0V$ siguiendo hasta a 5V, yendo a polaridades negativas hasta -8V y volviendo a 0V. (El segundo gráfico, arriba en el centro, es el de la junta J.L analizada en la Fig. 3-1).

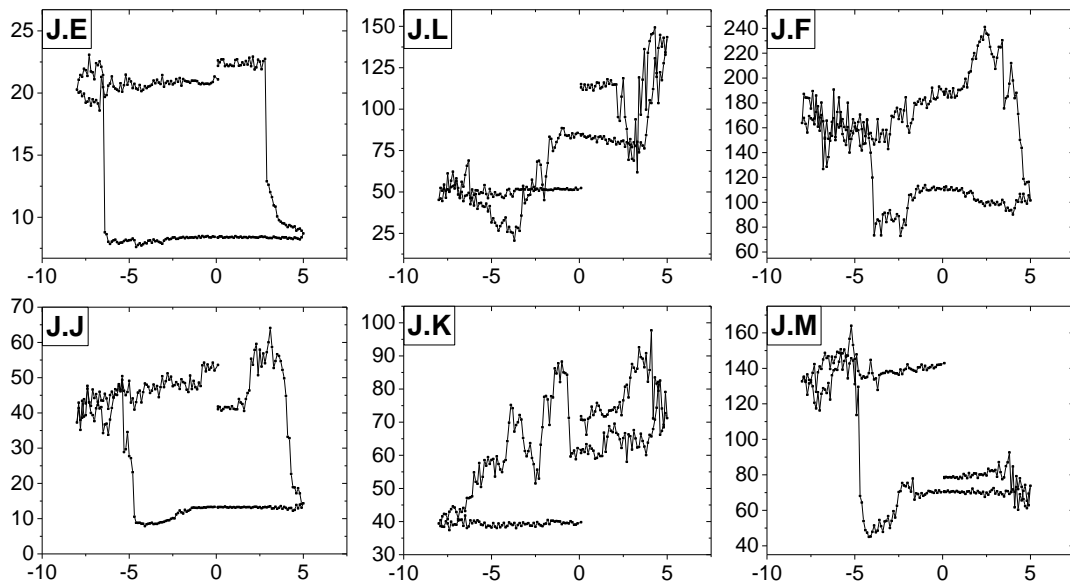


Fig. 3-3: Ídem a la Fig. 3-2, pero a $T=200$ K.

Notar, por ejemplo, que la junta J.E a $T=278$ K no tenía un ciclo de CR tan abrupto y luego a $T=200$ K si lo tiene, mientras que la junta J.L tenía un ciclo de CR bien definido y pasa a tener un ciclo extraño que no termina en el estado HIGH inicial sino que lo hace en un nuevo estado LOW.

Este comportamiento tan dispar entre diferentes juntas lleva a dejar de lado la idea original de realizar estadística con todas ellasⁱ. Esta “aleatoriedad” podría deberse a diferencias en la fabricación de cada contacto, aunque probablemente se deba a la propia naturaleza errática de los dispositivos de memoria resistiva, uno de los principales problemas a resolver en el futuro en este tipo de memorias, según el ITRS²⁹ (International Technology Roadmap for Semiconductors).

3.1.1- Doble junta

Algo que si se mantenía constante en todas las juntas, eran las características generales de la evolución de los RHSL al ir variando la temperatura. Todas presentaban una evolución similar a la que se observa en la Fig. 3-4, donde pueden verse los RHSL de la junta J.E a diferentes temperaturas.

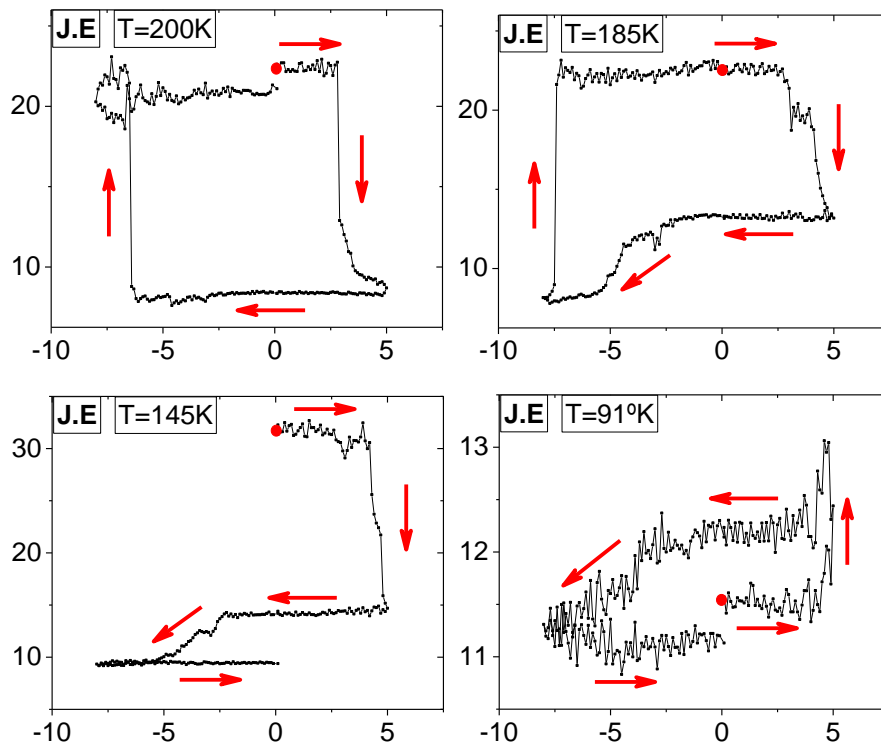


Fig. 3-4: Evolución típica de los RHSL a medida que se va bajando en Temperatura. El punto rojo indica donde comienza el ciclo, y las flechas ayudan a entender el sentido en el cual el ciclo es recorrido. El eje vertical (R_{rem2W}) está en $k\Omega$ y el horizontal (V_{PULSE}) en Volts.

Según lo observado en muestras cerámicas de YBCO de estudios anteriores²⁸, la junta Pt/YBCO debería ser despreciable en términos de CR respecto a la YBCO/Au. Si se consi-

ⁱ Para ello sería necesario considerar una muestra mucho mayor de juntas, descartar aquellas muy diferentes y quedarse con las que tienen comportamientos similares.

dera que el YBCO presenta CR del tipo bipolar, se esperaría un ciclo con una caída en la resistencia para un dado $V_{SET} > 0$, que ocurre cuando la tensión es positiva en el Au con respecto al YBCO ("YBCO(-)/Au(+)", y un aumento de resistencia para un dado $V_{RESET} < 0$ ("YBCO(+)/Au(-)"). En líneas generales, esto es lo que sucede a $T=200$ K, el ciclo es el esperado (como sucedía también en la Fig. 3-1 (a) en la otra junta). Sin embargo, al bajar la temperatura empiezan a aparecer deformaciones bien evidentes, a $T=185$ K la junta J.E tiene una bajada en la resistencia remanente a voltajes negativos, alrededor de los -5V. Luego a $T=145$ K el RHSL ya no logra regresar al estado HRS inicial, sino que la Rrem baja aún más formando un segundo estado LRS. Y por último, a $T=91$ K, el ciclo del RHSL se invierte, comenzando ahora en un estado de baja resistencia LRS, para un voltaje positivo ("YBCO(-)/Au(+)" se pasa del LRS a un HRS, y luego para un voltaje negativo ("YBCO(+)/Au(-)" se regresa del HRS al LRS, completándose el ciclo, ahora al revés de lo esperado. Ya se había observado este tipo de cambios de la Rrem contrarios a lo esperado en el sector ⑤ del RHSL en la Fig. 3-1 (a) de la junta J.L.

Todas las juntas presentaban esta inversión del ciclo de la Rrem a una dada T , a partir de la cual el mismo se mantenía invertido. Es importante destacar, que en líneas generales, los cambios en cada junta sucedían a diferentes T , antes o después, pero todas tenían una evolución similar (mirar en la Fig. 3-3 en donde puede observarse que la junta J.L a $T=200$ K está atravesando un cambio similar al que le ocurre a la junta J.E a $T=145$ K en la Fig. 3-4).

Este tipo de comportamientos es bien conocido para sistemas de doble junta con metales con una CR similar, $\text{Metal}_1/\text{Óxido}/\text{Metal}_2$. Para un pulso positivo (supongamos $\text{Metal}_2(+)$ respecto a $\text{Metal}_1(-)$) se tiene $\text{Metal}_1(-)/\text{Óxido}(+)$ y para la otra junta $\text{Óxido}(-)/\text{Metal}_2(+)$; y al mandar un pulso negativo $\text{Metal}_1(+)/\text{Óxido}(-)$ para la primera y $\text{Óxido}(+)/\text{Metal}_2(-)$ para la segunda. Es decir, al mandar un cierto pulso, en cada junta de la estructura $\text{Metal}_1/\text{Óxido}/\text{Metal}_2$ va a caer una diferencia de potencial de polaridad opuesta.

Justamente, Rozenberg et al.³⁰ realizaron un modelado teórico de conmutación resistiva bipolar en óxidos metálicos de transición. El estudio lo realizan en el marco de un modelo de movimiento de vacancias de oxígeno, que según se cree, son las responsables de la CR de tipo interfaz, como se mencionó en la introducción, Fig. 1-3 (d). Dentro del mode-

lado, realizan un análisis del cambio de los RHSL a medida que la capacidad de conmutar resistivamente de una junta se hace despreciable frente a la otra. Siguiendo la idea del modelo, si se representa en el parámetro A_1 la capacidad de conmutar resistivamente que tiene la junta Metal₁/Óxido y análogamente con A_2 la de la junta Óxido/Metal₂, se puede ver en la Fig. 3-5 (a) una CR pareja entre una y otra junta cuando $A_1 \approx A_2$, y al ir disminuyendo paulatinamente A_1 con respecto a A_2 (fijo) se llega a la situación (d) donde $A_2 \gg A_1$ y la junta Óxido/Metal₂ es la dominante, teniendo así en (d) un RHSL como si fuera de una única junta, si bien inevitablemente en la construcción de estos dispositivos siempre se tienen dos juntas, una por cada electrodo.

Profundizando en lo mencionado por Rozenberg et al., si se tiene una situación del tipo $A_2 \gg A_1$ y luego se pasa a $A_2 \ll A_1$, habría una inversión del ciclo RHSL, como por ejemplo, el que se exhibe en la Fig. 3-4 a $T=200$ K ($A_2 \gg A_1$) y a $T=91$ K ($A_2 \ll A_1$).

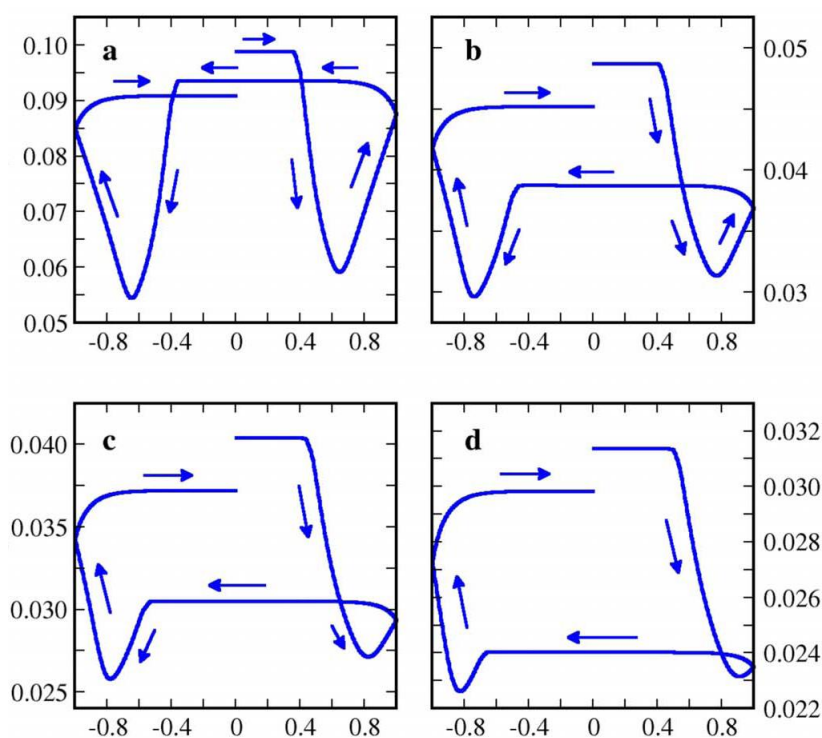


Fig. 3-5: RHSL a medida que se va disminuyendo el parámetro A_1 con respecto al A_2 (fijo). Según el modelo teórico/numérico del paper de Rozenberg et al., $A_2=1000$ (fijo) y $A_1=1000, 100, 50, 25$ en (a), (b), (c), y (d) respectivamente.³⁰

¿Es entonces la junta Pt/YBCO la responsable de esta inversión del ciclo RSHL? La respuesta es NO. Esto se puede verificar fácilmente con las mediciones a 3W en la muestra B que permiten analizar a cada junta por separado.

Según se desprende de la Fig. 2-4, la resistencia del YBCO obtenida a 4W es del orden de los $5\ \Omega$ aproximadamente, y como se observó previamente, la resistencia remanente es varios órdenes de magnitud mayor, por lo que la caída de potencial entre los contactos 2 y 3 (V_{23}), que incluye la caída de potencial en la propia juntura YBCO/Au (V_{Au}) y la caída en la porción de muestra de YBCO entre los contactos 2 y 3, recae prácticamente toda sobre la juntura y prácticamente nada sobre la parte central (el "bulk") del YBCO. Por lo tanto, V_{23} coincide literalmente con V_{Au} , ($V_{23} \equiv V_{Au}$), y de igual manera, se puede ver que $V_{31} \equiv V_{Pt}$.

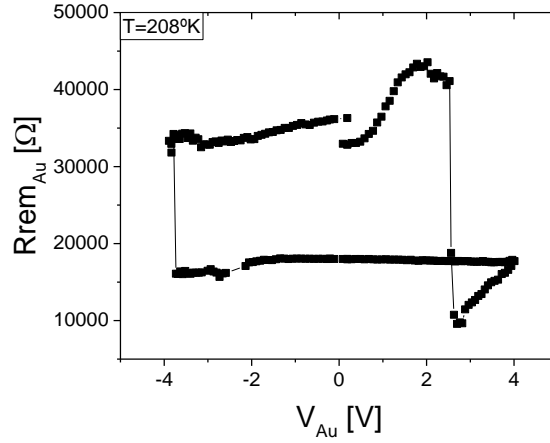
El loop de pulsos que fue utilizado en la muestra B fue: $0V \rightarrow 5V \rightarrow -5V \rightarrow 0V$. Originalmente en la muestra A el loop se hizo asimétrico (llegaba a los $-8V$) ya que es de esperar, que el V_{RESET} sea mayor en módulo que el V_{SET} . Esto se debe a que para conmutar del LRS al HRS hay menos caída de tensión en la juntura, justamente por estar ésta en un estado de menor resistencia. Sin embargo, con los valores obtenidos en la mayoría de las junturas de la muestra A y la de la muestra B, se consideró que $-5V$ era suficiente y estaba dentro de un margen aceptable de voltajes que no “quemaran” la juntura, dejando inservible el dispositivo.

El V_{PULSE} en la muestra B se reparte entre las junturas YBCO/Au (contacto “2”) y Pt/YBCO (contacto “1”), ($V_{23} \equiv V_{Au}$; $V_{31} \equiv V_{Pt}$). En la Fig. 3-6, puede verse el RHSL de la muestra B de cada juntura por separado a $T=210\ K$. Se observa como la juntura de Pt tiene una CR insignificante en comparación a la de Au, ya que tanto su resistencia como su cambio en resistencia son varios órdenes de magnitud más chicos, esto se mantiene en todo el rango de temperaturas (280 K a 40 K). Entonces, prácticamente todo el pulso aplicado recae sobre la juntura YBCO/Au como era esperado. Visto esto en mediciones a 2W (entre los contactos 2 y 1) la juntura YBCO/Au es la dominante en lo que respecta a la CR.

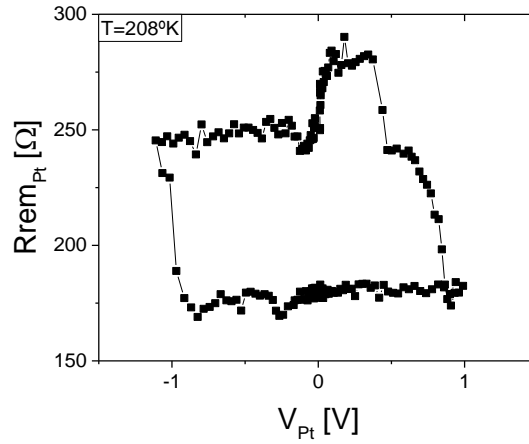
En general, se pudo observar que la única juntura de la muestra B (Fig. 2-11) tiene características generales similares a las observadas en las de la muestra A llegando también a una inversión del ciclo RHSL al ir bajando la temperatura.

En la Fig. 3-6 (a), también se pueden observar aumentos inesperados de la $R_{rem,Au}$ (característicos de una doble juntura) mientras se mandan pulsos de polaridad positiva. Esta situación no había sido observada en los YBCO cerámicos analizados previamente por el grupo del LBT, pero es consistente en las muestras de films de YBCO aquí analizadas. Hay que tener en cuenta que en la Fig. 3-6 cada juntura esta dissociada, por lo que la Pt/YBCO

no es la responsable. ¿Por qué entonces se observan RSHL en la juntura YBCO/Au análogos a cuando hay dos junturas? Esto puede deberse a una juntura intrínseca extra formada por la redistribución de vacancias de oxígeno generada naturalmente dentro del propio YBCO, cerca de la juntura YBCO/Au. Se discutirá sobre esto más adelante cuando se analicen los mecanismos de conducción y se logre profundizar en los detalles de la CR desde el punto de vista microscópico.



(a)



(b)

Fig. 3-6: RHSL a $T=208\text{ K}$ para la juntura YBCO/Au (a) y la juntura Pt/YBCO (b), en función de la caída de potencial en la propia juntura V_{Au} y V_{Pt} respectivamente.

3.1.2- V_{SET} , V_{RESET} y tiempo de escritura

Volviendo a los cambios que se observan al variar la temperatura, se analizan ahora como varían algunos parámetros de la juntura YBCO/Au de la muestra B. En la Fig. 3-7 pueden verse algunos RHSL en el rango de temperaturas donde el ciclo RHSL tiene el “sentido de giro” esperado. En estos se observa un aumento global de la $R_{rem_{Au}}$ al bajar la temperatura (comportamiento tipo semiconductor), y que el V_{SET} y el V_{RESET} (en módulo)

también aumentan, Fig. 3-8. Por debajo de 190 K aprox, el ciclo RHSL también se invierte (no se muestra aquí) y la CR no es tan abrupta como para poder definir correctamente un V_{SET} y V_{RESET} .

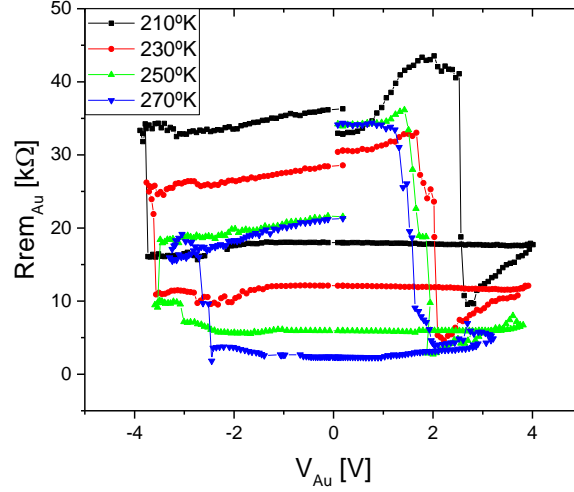


Fig. 3-7: RHSL de la junta YBCO/Au de la muestra B a diferentes temperaturas.

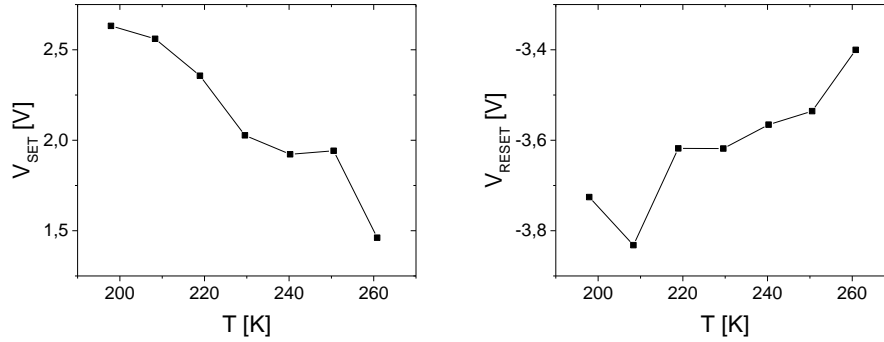


Fig. 3-8: (a) V_{SET} : voltaje en donde se produce la CR $R_{HIGH} \rightarrow R_{LOW}$; (b) V_{RESET} : voltaje en donde se produce la CR $R_{LOW} \rightarrow R_{HIGH}$ (gráficos en el rango de temperaturas donde los RHSL tienen el “sentido de giro” esperado).

Puede surgir la pregunta de si los voltajes de SET y RESET aumentan al bajar la temperatura en conjunto con el aumento de la R_{rem_Au} debido a que la potencia requerida para que se dé la CR se mantiene constante. Este es un tópico interesante para trabajos futuros. Veamos qué sería necesario hacer si se deseara investigarlo. Por lo establecido en el protocolo de medición, la fuente K2400 manda un pulso de voltaje V_{PULSE} y a la vez mide la corriente; y el osciloscopio TEK3034 registra la diferencia de potencial intermedia en la medición a 3W. En la Fig. 3-9 se puede ver lo registrado en los canales del osciloscopio en dos pulsos del loop hecho a $T=210$ K, en (a) con un pulso $V_{PULSE} \approx 2,9V$ (negro) la caída de tensión en la junta YBCO/Au se mantiene fija en aproximadamente $V_{Au} \approx 2,52V$ (azul); en

(b) se exhibe el pulso inmediatamente posterior ($V_{PULSE} \approx 3V$) donde transcurrido 5,24 ms cae la tensión V_{Au} de la junta junto con su resistencia, esto demuestra que ahí mismo se produce la conmutación resistiva.

El tiempo de escritura varía, pero se mantiene en ese orden a diferentes temperaturas, al igual que el tiempo de borrado (con V_{RESET}), siendo considerablemente más lentos que los 10 ns observados en otras memorias RRAM⁴.

El funcionamiento típico de las fuentes como la K2400 aquí utilizada, es de medir la corriente al final del pulso que es cuando este ya está estabilizado. De manera que la corriente medida de la forma descrita en el protocolo experimental, no sirve para el cálculo de la potencia. Para poder realizarlo correctamente, sería necesario agregar una resistencia patrón al circuito de la muestra B y conectarla a un canal extra del osciloscopio, de manera de poder registrar la corriente a lo largo de todo el pulso y no solo al final como lo hace la K2400. Hecho esto se podría calcular la potencia $P=I.V$, por ejemplo en este pulso en particular, en los primeros 5,24 ms antes de que se produzca la CR. Todo esto requiere poder detectar en forma programática los “escalones” (a veces no tan definidos) de los pulsos para poder hacer el cálculo en forma automática. Hay que tener en cuenta que el osciloscopio registra todo el loop de pulsos de voltaje (que tarda en realizarse 1min aprox) con una cantidad aproximada de 3,5 Msamples por loop, y esto es a cada temperatura. Por lo tanto, hacerlo “a mano” no es lo ideal. Será interesante en trabajos futuros, programar un algoritmo acorde que permita seguir esta línea de análisis.

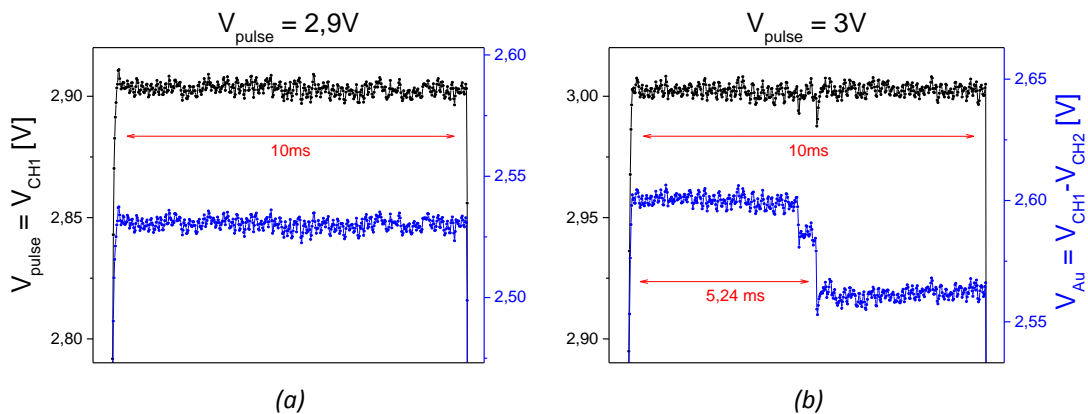


Fig. 3-9: Pulsos registrado con el osciloscopio. (a) a $V_{PULSE}=2,9V$ no hay CR; (b) a $V_{PULSE}=3V$ la CR se produce 5,24 ms después de comenzado el pulso.

Por otro lado, el tiempo de escritura del orden de 5 ms mencionado anteriormente, se da con un V_{SET} , se puede decir “mínimo”, que produce la CR. Habría que evaluar generar la

CR en la memoria directamente con V_{SET} mayores, sin realizar todo el ciclo RHSL, y tal vez así se reduzca el tiempo de escritura. Sería interesante evaluar esto en futuras investigaciones, con el objetivo puesto en foco en los detalles que puedan optimizar al sistema para su uso como dispositivo tecnológico.

3.1.3- Amplitud relativa de la CR ($\Delta R/R_{HIGH}$)

Un parámetro comúnmente utilizado para resumir la CR de la muestra es $(R_{HIGH} - R_{LOW})/R_{HIGH} \equiv \Delta R/R_{HIGH}$, este cuantifica “cuánto” conmutó la muestra. Puede verse en la Fig. 3-10 en función de la temperatura.

A medida que se baja la temperatura, la juntura pierde eficiencia en la CR y pasado los 180 K aproximadamente, se hace prácticamente nula. Si se mira en detalle, los valores de $\Delta R/R_{HIGH}$ se hacen negativos, esto es porque el ciclo de RHSL se invierte y lo que antes era R_{HIGH} ahora pasa a ser R_{LOW} y viceversa.

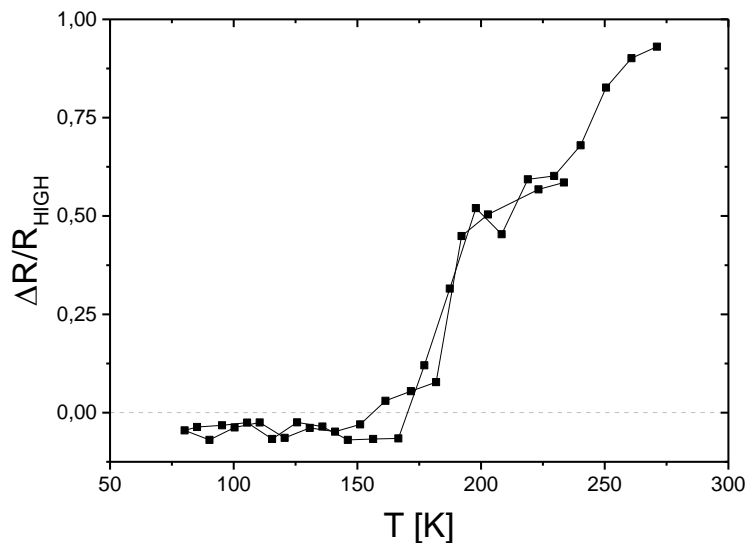


Fig. 3-10: $\Delta R/R_{HIGH}$ de la juntura YBCO/Au de la muestra B a distintas temperaturas. La curva es “doble” ya que se muestran los valores obtenidos en la bajada y la subida en T.

3.1.4- Relajación

Se hicieron estudios a temperatura ambiente de la relajación de la resistencia remanente. Se puso a la juntura YBCO/Au en el estado “ON” (LRS) mandando un pulso de V_{SET} y luego se la dejó evolucionar libremente en el tiempo, Fig. 3-11.

Se puede observar que el sistema naturalmente tiende al estado HRS. Luego de aproximadamente 1 día y medio, la memoria vuelve al estado “OFF”, se borra. De esta manera,

este sistema obviamente no es el indicado para memorias de almacenamiento (como pendrives), pero si puede ser útil en otras situaciones de memoria donde el tiempo de remanencia no sea algo tan crítico.

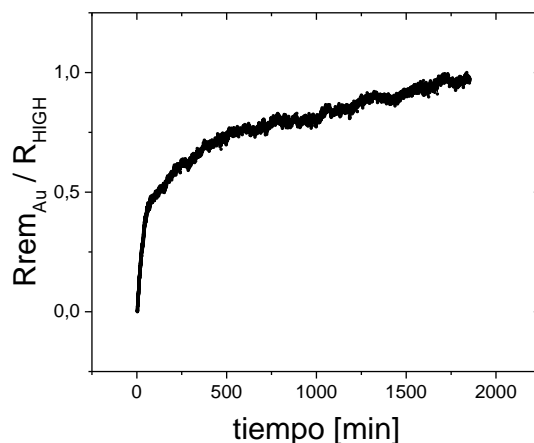


Fig. 3-11: relajación temporal típica de la $Rrem_{Au}$ (normalizada)

Al pensar en la dinámica de los oxígenos, luego de aplicado el pulso de VSET, estos son acumulados cerca de la interfaz de la junta YBCO/Au, cambiando localmente (disminuyendo) el nivel de vacancias de oxígeno del YBCO, haciéndolo menos resistivo (ver YBCO en la introducción). Al dejar el sistema evolucionando libremente, por un proceso presumiblemente difusivo, los oxígenos vuelven a su posición natural, aumentando el nivel de vacancias de oxígeno cerca de la interfaz, con el consecuente aumento de la resistencia.

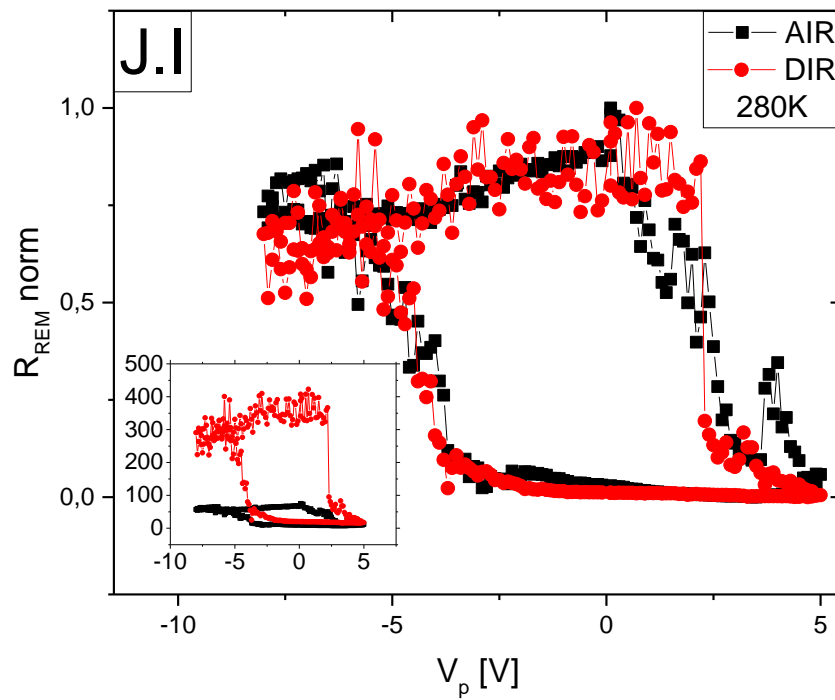
En análisis con YBCO cerámicos realizados por C. Acha et al.³¹, la relajación fue ajustada con éxito por un modelo de difusión con trampas de los oxígenos dentro del material. El modelo allí propuesto, aunque cercano, no lo logra ajustar los datos obtenidos en nuestro caso para el film de YBCO, que si bien se presume es un proceso difusivo, difiere del observado en cerámicos.

3.1.5- Radiación

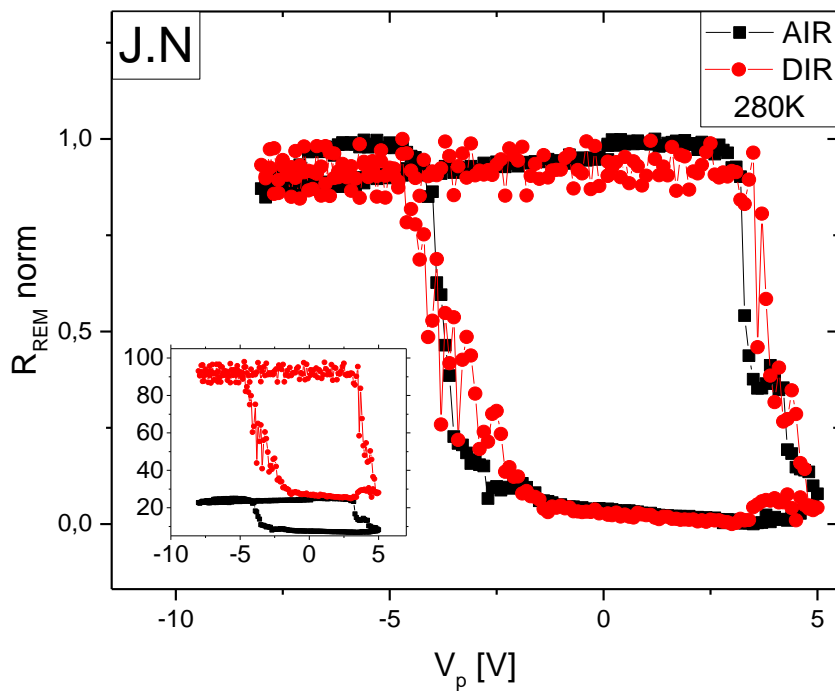
Para analizar el comportamiento de la memoria en medios hostiles, la muestra A fue irradiada con **rayos γ** en una unidad GammaCell-220^j con fuente de Cobalto-60, a una tasa de 0,312Gy/min durante un tiempo aproximado de 53Hs, recibiendo una dosis total de **0,98 kGy**.

^j Perteneciente al Laboratorio de Dosimetría de Altas Dosis – Centro Atómico Ezeiza – C.N.E.A. A cargo de la Lic. Eva Pawlak; Email: pawlak@cae.cnea.gov.ar

En la Fig. 3-12 pude verse en forma comparativa los RHSL de dos juntas (J.I y J.N) antes (AIR) y después (DIR) de la irradiación.



(a)



(b)

Fig. 3-12: RHSL normalizado de la juntas J.I (a) y J.N (b) antes de la irradiación en negro y después de la irradiación en rojo. En el inserto de las figuras pueden verse los mismos RHSL sin normalizar en $k\Omega$.

Como primer comentario se puede decir que “la memoria” sigue funcionando después de la dosis de radiación recibida. Es más, a esta temperatura parecería tener la misma “eficiencia”, ya que los RHSL son casi idénticos en el gráfico normalizado. En el inserto de las figuras, pueden verse los RHSL sin normalizar en $k\Omega$, donde se observa que la resistencia remanente creció significativamente. La irradiación no afectó igual a todas las juntas, puede verse como en la junta J.I en (a) se mantuvo el R_{LOW} pero cambió el R_{HIGH} , mientras que en la junta J.N creció la resistencia como un todo, una contribución más a la disparidad ya observada entre las juntas. En general los V_{SET} y V_{RESET} se mantuvieron sin grandes cambios, por lo que considerando el aumento notable que hubo en la resistencia, puede verse (aunque no se hicieron estudios específicos sobre esto) que la potencia requerida para el funcionamiento del dispositivo de memoria es mucho mayor luego de ser irradiado.

Como resumen de la CR a todas las temperaturas, es útil analizar el parámetro $\Delta R/R_{HIGH}$, Fig. 3-13. A temperaturas más altas, son similares antes y después de la irradiación, como se puede apreciar en los RHSL de la Fig. 3-12, pero al bajar la temperatura el dispositivo irradiado parece ser que tiene mejor “ratio” para la CR, sin embargo, el considerable aumento resistivo no lo favorece, ya que al haber llegado al orden de los 2 M Ω a 90 K, en comparación a los 400 k Ω que tenía previamente, sería necesaria más potencia para utilizarlo como dispositivo de memoria. Tanto es así, que las mediciones de R_{rem} hechas con un $V_{BIAS}=0,1V$ estaban dentro del error de medición, y por esto las curvas rojas de la Fig. 3-13 solo muestran una porción de la totalidad de las temperaturas exploradas.

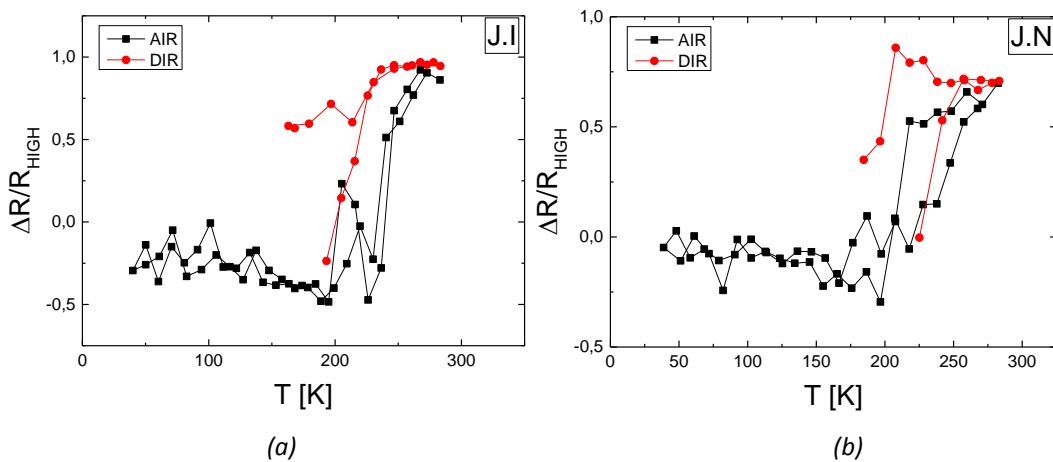


Fig. 3-13: $\Delta R/R_{HIGH}$ de la junta J.I en (a) y de la J.N en (b), antes (AIR) y después (DIR) de ser irradiados.

3.2- Mecanismo de conducción

Con el objetivo de entender el mecanismo microscópico que hay detrás de la CR, se realizaron análisis de las curvas I-V de la juntura YBCO/Au de la muestra B, que gracias a las mediciones a 3W se logran dissociar de las de la juntura YBCO/Pt. El estado de alta resistencia (HRS) y el de baja resistencia (LRS) fueron caracterizados independientemente y luego comparados. Debido a esta naturaleza conmutativa entre estados (HRS y LRS) que tiene la muestra, como puede observarse en la curva de histéresis Fig. 3-1 (b), el experimento para dilucidar el mecanismo de transporte tiene que hacerse con la precaución de, por ejemplo si se quiere caracterizar al HRS, mantenerse en ese estado y no conmutar al otro, LRS. Esto agrega complicaciones extras, ya que durante las mediciones hay que restringir las excursiones de voltaje en comparación a otro tipo de muestras que tienen un estado único. Por lo tanto, para caracterizar el estado LRS, primero se puso al sistema en el estado de baja resistencia y luego se midieron las curvas I-V con semiciclos de voltajes entre $0V \rightarrow 5V \rightarrow 0V$ a diferentes temperaturas. De esta manera, evitando mandar pulsos de voltaje de polaridad negativa, el sistema se mantenía en el estado LRS. Análogamente, para la caracterización del estado HRS, se realizó otro experimento donde se seteo inicialmente al sistema en el estado de alta resistencia y se realizaron semiciclos de voltaje entre $0V \rightarrow -5V \rightarrow 0V$. En la Fig. 3-14 se observan las curvas I-V a algunas de las temperaturas medidas (entre 270 K y 50 K a intervalos de 10 K aprox).

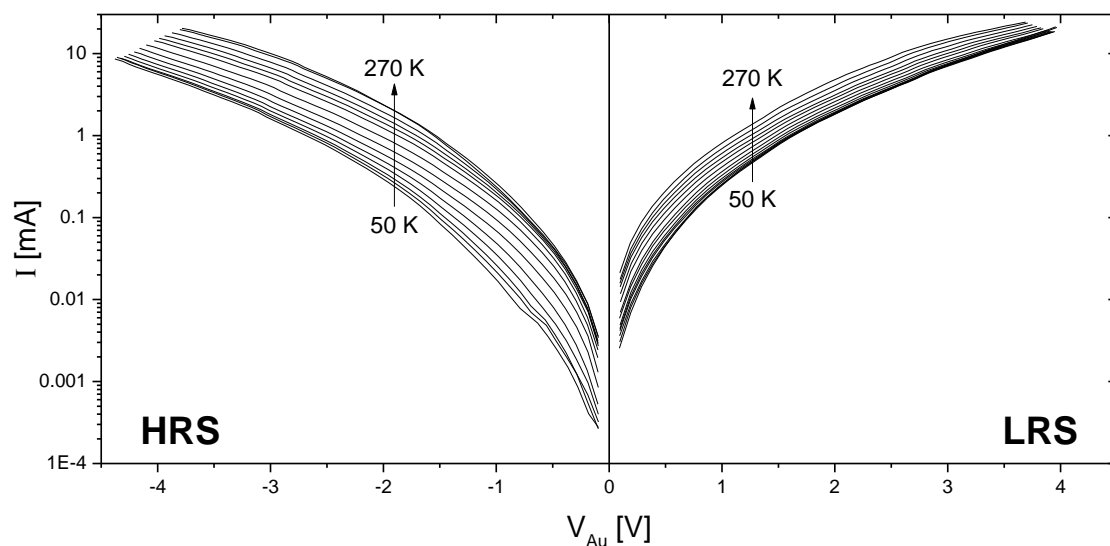


Fig. 3-14: Curvas I-V a algunas de las temperaturas medidas entre 50 K y 270 K, a la izquierda del estado HRS, y a la derecha del LRS.

A la izquierda (-5V a 0V) pueden verse las curvas I-V de la juntura YBCO/Au cuando está en el estado HRS, y a la derecha (0V a 5V) las del estado LRS. Lamentablemente, como se mencionó anteriormente, por la propia naturaleza conmutativa de la muestra no se puede analizar el mecanismo de conducción del estado LRS para voltajes negativos, ni tampoco el sector de voltajes positivos del estado HRS, ya que las curvas I-V son inestables llegando al punto donde la muestra conmuta.

Para poder distinguir entre los mecanismos de conducción típicos en óxidos aislantes que figuran en la Tabla 1-1, es usual reescribir de forma genérica todos los mecanismos en uno solo:

$$I = AV^s \exp[BV^r] \quad \text{Ec. 3-1}$$

Según los valores de s y r esta ecuación representa uno u otro mecanismo, $s=2$ y $r=-1$ para Fowler-Nordheim; $s=0$ y $r=1/2$ para Schottky; $s=1$ y $r=1/2$ para Poole-Frenkel; $s=1$ y $r=0$ para el Óhmico y $s=2$ (con $B=0$) para Space-Charge Limited Current. Donde A y B dependen de la temperatura y de distintos parámetros en cada caso.

Bajo esta prescripción, si se define el parámetro α como:

$$\alpha \equiv \frac{d(\ln I)}{d(\ln V)} = s + B r V^r \quad \text{Ec. 3-2}$$

y al graficar α vs V^r con algún $r=-1, 0$ ó $1/2$ se obtiene una recta donde la ordenada al origen s coincida con alguno de los valores mencionados anteriormente, se habrá identificado el mecanismo de conducción. Por ejemplo, si α vs \sqrt{V} da una recta con ordenada al origen $s=1$, se tiene un mecanismo tipo Poole-Frenkel y si $s=0$ uno tipo Schottky.

Dicho esto, para nuestro film de YBCO no se obtuvieron rectas en ninguno de los gráficos α vs V^r . Sin embargo, en los estudios realizados previamente⁹ por el grupo del LBT en YBCO cerámicos, se había encontrado que el mecanismo de transporte era el de Poole-Frenkel (P-F). Por esta razón el análisis está centrado en este mecanismo y se evalúan las causas de esta discrepancia.

En la Fig. 3-15 puede verse graficado un α vs \sqrt{V} típico, que debería dar una recta con ordenada al origen 1 si P-F fuera el mecanismo. Como ya se mencionó, no es una recta para todo \sqrt{V} , pero hay una primera zona a bajos voltajes donde se asemeja a una recta

con ordenada al origen aproximadamente igual a 1 y luego crece hasta un máximo para después volver a bajar nuevamente. Gráficos similares se observaron en los dos estados HRS y LRS. Puede verse³² que esta característica en el α la tienen sistemas donde se tiene una resistencia en serie (R_S), por ejemplo un modelo P-F con R_S en serie permite tener esta especie de saturación en los α a altos voltajes. Además, se consideró en el modelo una resistencia en paralelo (R_P) que podía ajustar a bajos voltajes una ordenada al origen que no es exactamente 1.

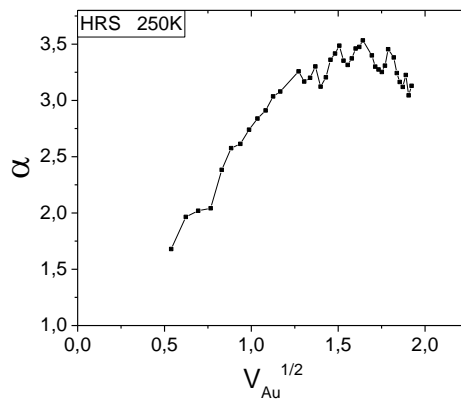


Fig. 3-15: Gráfico típico de α , en este caso corresponde al estado HRS a 250 K.

De esta manera, se va a modelizar al sistema de la juntura YBCO/Au mediante un mecanismo tipo Poole-Frenkel con una resistencia en serie (R_S) y otra en paralelo (R_P), ver la Fig. 3-16.

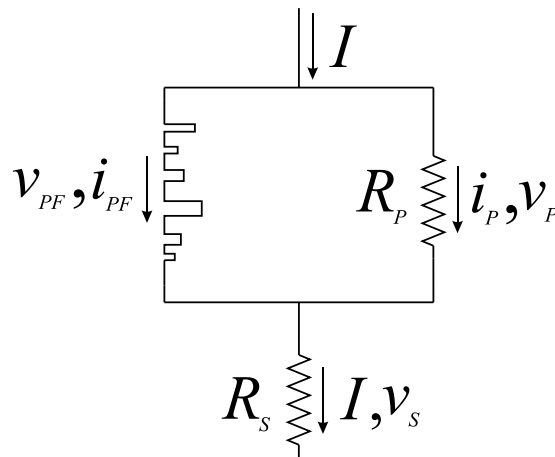


Fig. 3-16: Modelo propuesto para la juntura YBCO/Au. Un elemento tipo Poole-Frenkel con una resistencia en serie (R_S) y otra en paralelo (R_P).

La corriente del elemento “Poole-Frenkel”, como ya pudo verse en la Ec. 1-3, se escribe como:

$$i_{PF}(v_{PF}) = A v_{PF} \exp \left[B \sqrt{v_{PF}} \right] \quad \text{Ec. 3-3}$$

donde según lo visto en la Tabla 1-1, los parámetros A y B quedan definidos como:

$$A = \tilde{A}_{PF} \exp \left[\frac{-\bar{\phi}_B}{T} \right] \quad \text{Ec. 3-4}$$

$$B = \frac{q^{3/2}}{kT(\pi\epsilon_0\epsilon'd)^{1/2}} \quad \text{Ec. 3-5}$$

donde $\bar{\phi}_B \equiv q\phi_B/k$ es el alto de la barrera escrito en Kelvin.

Entonces, teniendo las resistencias R_S y R_p una conducción óhmica, la corriente total puede escribirse como:

$$I = A(V_{Au} - IR_S) \exp \left[B \sqrt{V_{Au} - IR_S} \right] + \frac{V_{Au} - IR_S}{R_p} \quad \text{Ec. 3-6}$$

En este punto, se tiene un modelo con cuatro parámetros (A, B, R_S y R_p), pero puede reducirse a uno de tres. Si bien ahora no hay CR gracias a los valores de voltaje explorados, el protocolo de medición es idéntico al de la sección 3.1-y se mide además de la curva I-V la $R_{rem_{Au}}$ que se mantiene en este caso esencialmente fija a una dada temperatura. Por lo tanto, en las mediciones de R remanente a voltajes chicos ($V_{BIAS}=0,1V$), la Ec. 3-3 se reduce a $i_{PF} = A v_{PF}$, y el elemento P-F se hace aproximadamente óhmico con una resistencia $R_{PF} = 1/A$. Al igualar la resistencia equivalente del circuito a la $R_{rem_{Au}}$ obtenida en las mediciones, puede despejarse el parámetro R_p y reescribir el modelo con solo tres parámetros independientes.

El modelo final propuesto queda entonces:

$$I = A(V_{Au} - IR_S) \left\{ \exp \left[B \sqrt{V_{Au} - IR_S} \right] - 1 \right\} + \frac{V_{Au} - IR_S}{R_{rem_{Au}} - R_S} \quad \text{Ec. 3-7}$$

Como puede verse, es una función implícita (a causa de R_S) y además tiene una dependencia bastante complicada en V, por lo que no pueden hacerse los análisis de datos habituales realizados en casos con resistencia en serie despreciable. Por lo tanto, la forma elegida para analizar los datos, fue la de ajustar las curvas I-V obtenidas en las mediciones

con la función implícita de la Ec. 3-7. Para ello, se utilizó el lenguaje de programación “R”. Con este se importaban los archivos de datos previamente obtenidos en el experimento con LabView y luego se procesaban. En el programa de “R” se lidiaba con la complicación extra de tener una función implícita $I(I,V)$. Definiendo la función auxiliar $F(I) \equiv I(I,V) - I$ (dejando fijos a V y a los parámetros), se encontraban numéricamente las raíces de esta, de manera de obtener la relación $I(V)$ (relación ya no implícita del modelo de la Ec. 3-7) para poder realizar los ajustes. En estos, el programa minimizaba las diferencias cuadráticas entre las curvas I-V experimentales y la función $I(V)$ del modelo para un dado juego de parámetros A, B y R_s .

Se tomaron los datos del sector del semiciclo de voltaje entre $5V \rightarrow 0V$ en el LRS y $-5V \rightarrow 0V$ en el HRS, en este último, los análisis se hicieron con el módulo de V_{Au} y por comodidad así aparece en los gráficos más adelante (hay que tener en cuenta que para el mecanismo P-F solo es relevante el módulo de V).

En cada estado (HRS y LRS) por separado, se hicieron los ajustes de las curvas I-V a cada una de las temperaturas (T) medidas, logrando obtener los parámetros A, B y R_s en función de T , y a partir de ellos y $R_{rem,Au}$ obtener también el parámetro dependiente R_p .

En la Fig. 3-17(a) se puede ver como ejemplo un caso del HRS a $T=250$ K, donde hay un muy buen acuerdo entre los datos experimentales y el modelo propuesto. Los errores de medición tanto en la corriente como el voltaje son muy bajos, no más de 0.1% para la corriente que fue medida con la fuente K2400, y un poco más, del orden del 0.5%, para los valores de voltaje obtenidos con el osciloscopio.

En la Fig. 3-17(b) se grafica el α , donde definitivamente puede verse que en el modelo teórico propuesto éste no es una recta (curva azul), y que el acuerdo es bastante bueno con los datos experimentales. En este caso, por la propia definición del α , donde hay derivadas de logaritmos tanto de I como de V , el error como es de esperar es significativo (no se muestra en la figura), sin embargo el α es usado aquí solamente como indicativo de lo que cambia con respecto a casos donde R_s y R_p no están presentes y el gráfico de α debería ser una recta. El α queda como uno de los motivos por el que se planteó el modelo de la Ec. 3-7, pero no se van a sacar datos de este. Dejando de lado los α , el análisis que sigue se centra en las curvas I-V.

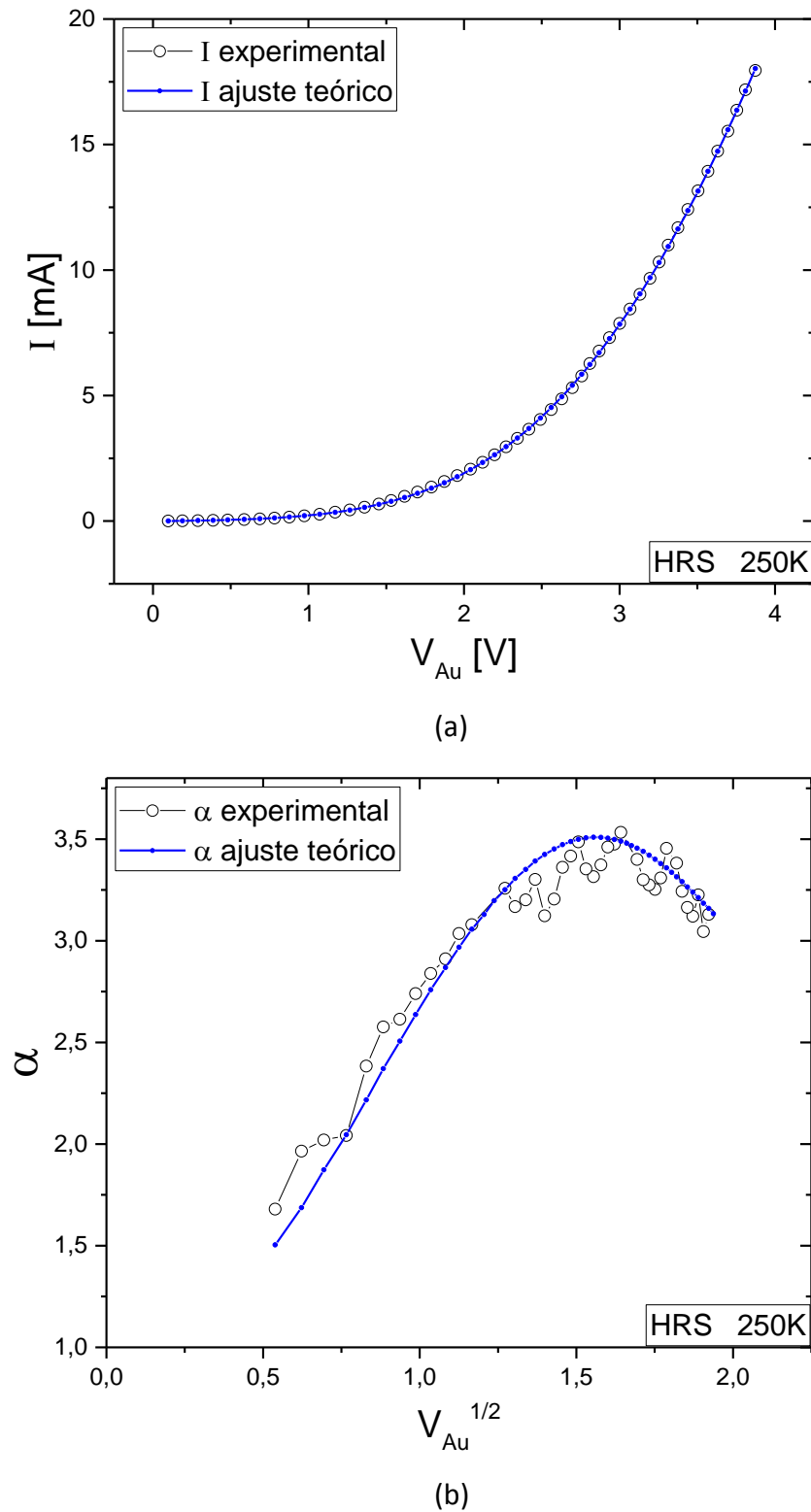
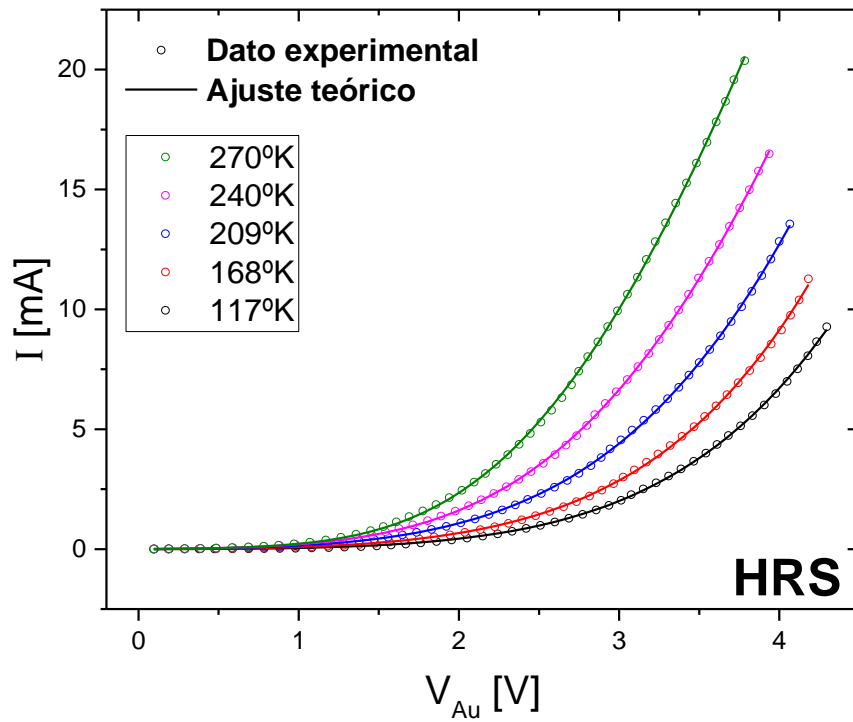
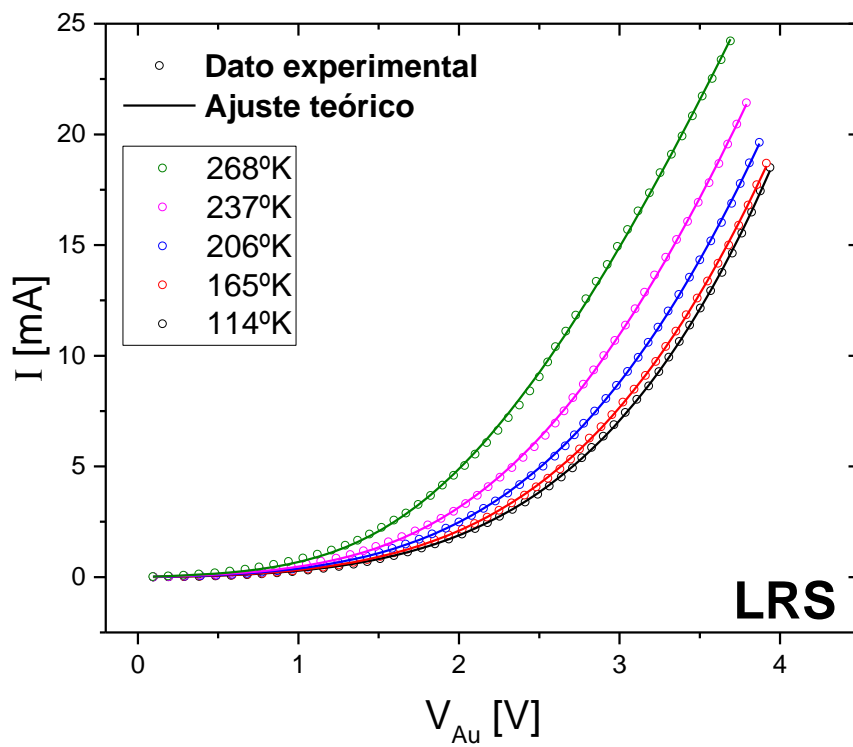


Fig. 3-17: Se muestra un ejemplo del acuerdo teórico con los datos experimentales, de una medición hecha en el estado HRS a $T=250\text{K}$. En (a) puede verse la curva I - V , y en (b) el gráfico del parámetro α .

Puede verse en la Fig. 3-18 los datos experimentales a algunas de las temperaturas medidas, junto al ajuste teórico en los estados HRS (a) y LRS (b). En todos los casos el ajuste obtenido es muy bueno.



(a)



(b)

Fig. 3-18: Se puede observar los datos experimentales (círculo hueco) junto con el correspondiente ajuste teórico (línea llena) a diferentes temperaturas. HRS (a); LRS(b).

3.2.1- Parámetros del modelo vs T

Se pueden analizar los parámetros A, B, R_s y R_p en función de la temperatura según surgen de los ajustes. Es conveniente graficar $\ln(A)$ vs $1/T$ para obtener el alto de la barrera $\bar{\phi}_B$ como la pendiente de la recta:

$$\ln(A) = \ln(\tilde{A}_{PF}) - \bar{\phi}_B \frac{1}{T} \quad \text{Ec. 3-8}$$

y directamente graficar el parámetro más relevante $\varepsilon'.d$ en vez de B :

$$\varepsilon'.d = \frac{q^3}{\pi \varepsilon_0 (kT)^2 B^2} \quad \text{Ec. 3-9}$$

En las Fig. 3-19 y Fig. 3-20 pueden observarse los gráficos de los parámetros mencionados en función de la temperatura, de los estados LRS y HRS, respectivamente. Se muestran los resultados obtenidos en la bajada y la subida de T.

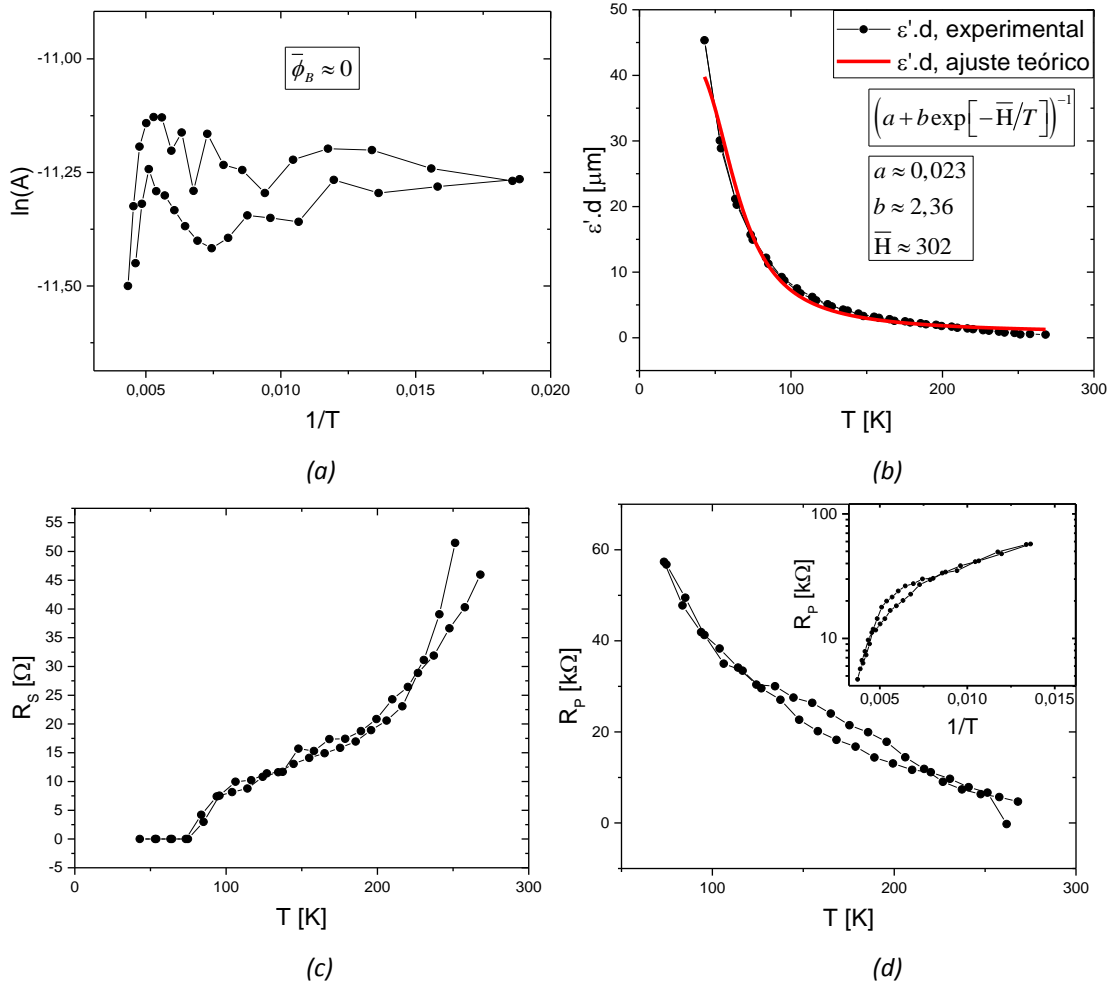


Fig. 3-19: Los parámetros con los ajustes correspondientes obtenidos en el estado LRS. En el inserto de (d) se muestra R_p (en escala logarítmica) vs $1/T$ para indicar su posible carácter semiconductor.

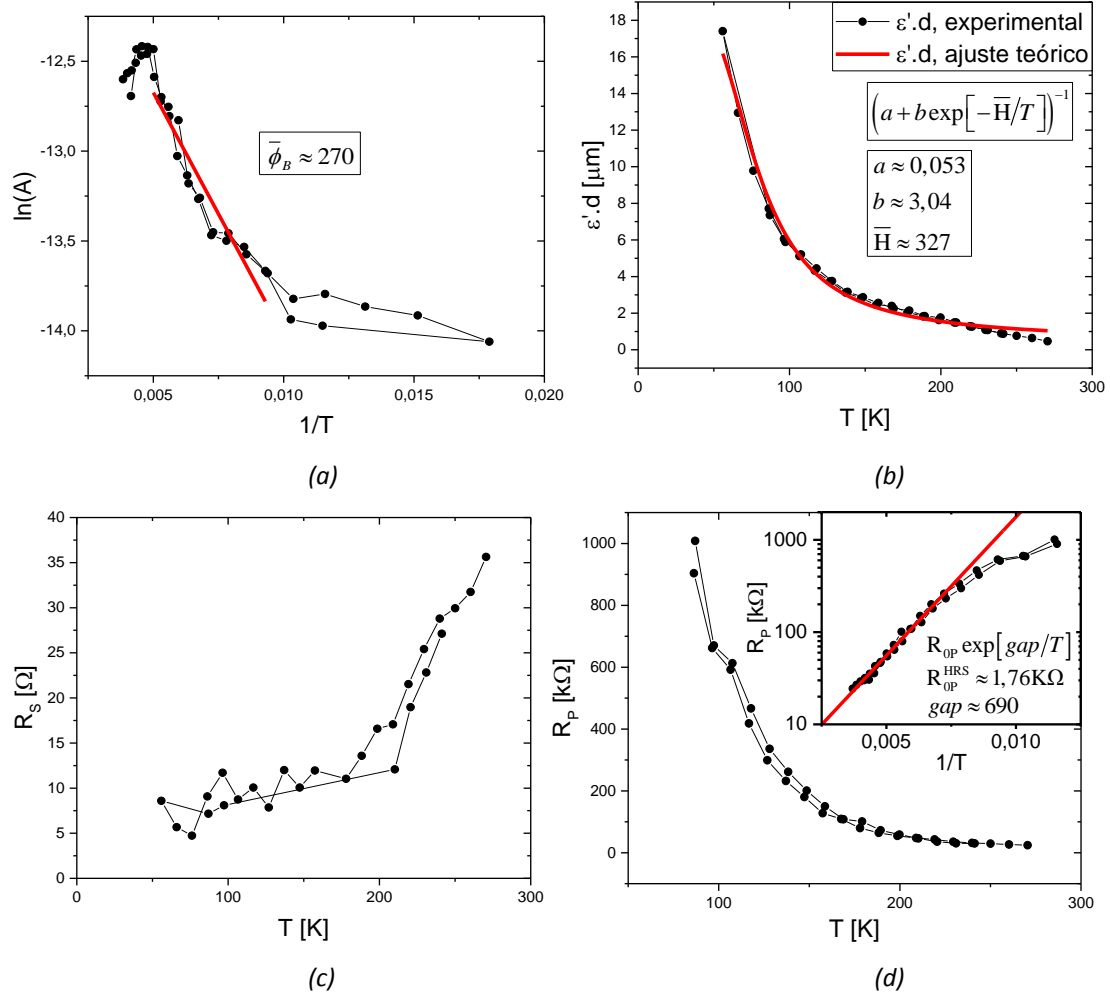


Fig. 3-20: Los parámetros con los ajustes correspondientes obtenidos en el estado HRS.

Mirando el gráfico de $\ln(A)$ vs $1/T$ (a), puede hacerse la conexión entre el mecanismo de conducción y la conmutación resistiva. En el estado LRS, $\ln(A)$ se mantiene esencialmente constante en comparación al cambio que este tiene en el estado HRS. Se podría decir entonces que la barrera en el LRS es $\bar{\phi}_B^{\text{LRS}} \approx 0\text{K}$ mientras que en el HRS es $\bar{\phi}_B^{\text{HRS}} \approx 270\text{K}$, del orden al encontrado previamente en YBCO cerámicos⁹. Poole-Frenkel es un mecanismo de conducción tipo “Bulk”, es decir que depende del estado interno del material, en este caso el YBCO (a diferencia, por ejemplo del mecanismo Schottky que depende de la barrera formada en la interfaz Metal/Óxido). El estado interno del material, en lo que concierne a P-F, se ve afectado por la concentración de vacancias de Oxígeno (δ) (defectos en el material) muy cerca de la junta YBCO/Au. Al aumentar los defectos (a mayor δ), aumenta la barrera efectiva ϕ_B a la que deben sobreponerse los portadores de carga, con el consecuente aumento de la resistencia (recordemos que el YBCO se hace mal

conductor cuando $0.65 \leq \delta < 1$). Si disminuye δ sucede lo inverso. Entonces, al mandarse el pulso V_{SET} de polaridad positiva (YBCO(-)/Au(+)), se fuerza el movimiento de oxígenos hacia la junta, se “llenan” las vacancias de oxígeno que hay cerca de ésta (δ y por tanto ϕ_B disminuyen) y por consecuencia la $R_{rem_{Au}}$ disminuye (R_{LOW}). Al pulsar con V_{RESET} de polaridad negativa (YBCO(+)/Au(-)), se fuerza a los oxígenos a salir de las vecindades de la junta, dejando nuevamente más defectos (δ y por tanto ϕ_B aumentan) y por consecuencia la $R_{rem_{Au}}$ aumenta (R_{HIGH}).

Que este cambio de vacancias de Oxígeno sea cerca de la interfaz YBCO/Au, se pudo suponer por el hecho de que las mediciones a cuatro terminales (4W) no demuestran cambio alguno significativo en la resistencia del propio YBCO. Sumado a esto, estudios hechos en otros materiales como GaO_x ($x \sim 1.1$) así lo demuestran con mediciones directas de la concentración de vacancias de Oxígeno, donde estiman que el cambio se produce en el orden de los 10 nm cerca de la interfaz¹³. La existencia de esta zona también fue considerada en el modelo de Rozenberg et al. ya citado.

Al mirar la resistencia en serie R_s (c), tanto en LRS como en HRS puede verse que se asemeja a la resistencia del propio YBCO medida a 4 terminales (proporcional a la resistividad en la Fig. 2-4). Evidentemente, esta R_s se trata de la conexión al bulk de YBCO, con un factor geométrico que amplifica su resistencia. Según datos previos⁹, sobre el YBCO cerámico no se registró la necesidad de introducir una resistencia en serie en el modelo. Probablemente esto se deba a que el YBCO cerámico presenta una menor resistencia que el film del mismo material por tener una mayor sección de conducción, a pesar de presentar una peor cristalinidad.

Respecto a la resistencia en paralelo R_p (d), se observa un comportamiento tipo semiconductor, esperable en el YBCO desoxigenado. En el estado HRS en particular, se observa una curva de un semiconductor típico ($R_p = R_{op} \exp[gap/T]$), con $gap^{HRS} \approx 690 K$ y $R_{op}^{HRS} \approx 1,76 k\Omega$, mientras que en LRS puede verse un comportamiento semiconductor no bien definido, tal vez por estar en un estado con un δ más cercano a 0.65 que a 1. El aumento considerable de la R_p^{HRS} respecto a la R_p^{LRS} y el de la barrera de potencial ϕ_B en el término P-F, son los principales responsables de los cambios observados en la resistencia remanente en el paso del estado HRS al LRS.

Con las mediciones realizadas, no es posible separar a la permitividad relativa ϵ' del “ancho del óxido”^k d , y hay que lidiar con su producto $\epsilon' \cdot d$. Es una suposición aceptable pensar a d como fijo en función de la temperatura y del orden de los 10 nm, como se comentó previamente. Según esto, en la Fig. 3-20 (b) se tiene el comportamiento, a menos de un factor, de la permitividad relativa.

Como puede verse en el paper de Wang et al.²⁴, en el marco del modelo de Maxwell–Wagner de una mezcla de dos materiales con permitividades y conductividades ϵ_1 , σ_1 y ϵ_2 , σ_2 respectivamente, si uno ellos tiene la conductividad mucho mayor a la del otro, supongamos $\sigma_1 \ll \sigma_2$, y considerando $\epsilon_i \sim cte$ en T y que las conductividades cumplen la ley típica $\sigma_i = \sigma_{i0} \exp[-E_i/kT]$, puede verse que la permitividad estática es:

$$\epsilon_s = \frac{1}{a + b \exp[-H/kT]} \quad \text{Ec. 3-10}$$

donde $a = d_1/d\epsilon_1$; $b = 2d_2\sigma_{10}/d\sigma_{20}\epsilon_1$ y $H = E_1 - E_2$, y que la permitividad dinámica $\epsilon_\infty = cte$ en T.

La pregunta es, ¿a qué es igual la permitividad ϵ' de la Ec. 3-9 que aparece en el mecanismo Poole-Frenkel, la estática o la dinámica? La respuesta depende del tiempo característico de polarización del material y del tiempo característico en el que se observa el fenómeno. En nuestro caso, M-W, la polarización es de tipo interfaz y se debe a portadores de carga libres que viajan y se acumulan en las superficies de contacto entre dieléctricos. Si se toma el valor de la velocidad de deriva máxima estimada del YBCO³³ $1 \times 10^{11} \text{ nm/s}$ y considerando por exceso que los portadores deben viajar 10 nm, el tiempo característico estimado de polarización es de 0.1 ns. Ahora bien, los pulsos de voltaje en las mediciones son de 10 ms, por lo que, si bien puede haber un transitorio en los primeros 0.1 ns, el resto de la medición es llevada a cabo con el material ya polarizado y por tanto en nuestro caso ϵ' coincide con la permitividad estática ϵ_s , siendo esta entonces la permitividad que afecta a los portadores de carga al “salir” del pozo de potencial en P-F. Bajo este modelo de $\epsilon' = \epsilon_s$ según la Ec. 3-10, se realizaron los ajustes Fig. 3-20 (b), arrojando valores simila-

^k d aquí en realidad es el ancho donde ocurre el mecanismo Poole-Frenkel dentro del material, cerca de la juntura donde está el YBCO más desoxigenado.

res de $\bar{H}^{HRS} \approx 327 \text{ K}$ y $\bar{H}^{LRS} \approx 300 \text{ K}$ (donde $\bar{H} \equiv H/k$ en kelvin). Para ver dónde nos llevan los resultados obtenidos de estos ajustes, junto con el modelo de los dos medios dieléctricos presentado, podemos hacer la suposición de que uno de los constituyentes del sistema mixto en donde los pozos de potencial de P-F están inmersos coincide con el observado en la resistencia en paralelo R_p . Aplicando esto al caso HRS en el que pudo encontrarse un gap semiconductor bien definido, $\bar{E}_2^{HRS} = gap^{HRS} \approx 690 \text{ K}$, puede deducirse el gap del otro constituyente, $\bar{E}_1^{HRS} = \bar{H}^{HRS} + \bar{E}_2^{HRS} \approx 1017 \text{ K}$, verificando que $\sigma_1 \ll \sigma_2$ en un amplio rango de temperaturas, según lo requerido en la deducción de la Ec. 3-10.

Además, el incremento obtenido en el parámetro a en el estado HRS con respecto al LRS, suponiendo que ε_1 no cambia, se traduce en un aumento de un 230% de la proporción sobre el total de la fase más aislante ("1") en el estado HRS con respecto al LRS ($(d_1/d)^H \approx 230\% (d_1/d)^L$). Esto, arroja más información sobre los cambios microscópicos producidos durante la conmutación resistiva.

En la Fig. 3-21 (a) puede verse un esquema visual resumiendo lo anterior.

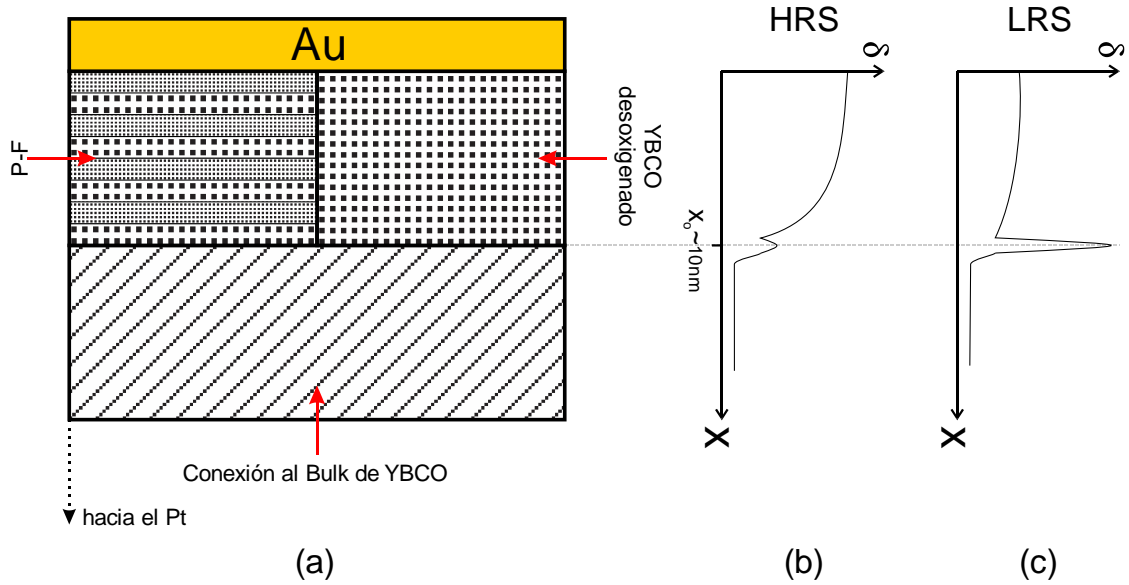


Fig. 3-21: (a) esquema de los elementos del modelo: P-F (bloque arriba a la izquierda); paralelo (bloque arriba a la derecha) y serie (bloque inferior), en dorado se muestra el electrodo de Au. (b) y (c) esquemas de la concentración de vacancias de oxígeno en donde se aprecia la doble juntura, en los estados HRS y LRS respectivamente.

En el bloque inferior se tiene al sector de conexión al bulk de YBCO, en serie. En el bloque de arriba a la derecha el elemento en paralelo que es un YBCO desoxigenado en esta-

do semiconductor y en el bloque de arriba a la izquierda, el sector Poole-Frenkel, un sistema mixto con uno de sus constituyentes similar al YBCO en paralelo y el otro uno aún más desoxigenado con trampas de potencial más pronunciadas.

En la Fig. 3-21 (b) y (c) se presenta una idea del perfil promedio de vacancias de oxígenos para intentar explicar el por qué de la doble juntura observada en 3.1.1-. La mayor deficiencia de oxígenos está muy cerca de la juntura, entre 0 y X_0 , con X_0 del orden de los 10 nm posiblemente. Siempre dentro del modelo de Rozenberg et al. previamente citado, esta zona es la que delimita la región de mayor influencia eléctrica de la interfaz. Es una zona equivalente a la "depletion layer" en junturas semiconductoras. Es también donde hay mayor movilidad de vacancias ya que en esta es donde se produce la mayor caída de campo eléctrico. Para $X > X_0$ el campo eléctrico es menor y las vacancias tienden a acumularse, formando un pico localizado en X_0 , como lo demuestran las simulaciones numéricas presentadas en 30 y 34. En ese sector δ es grande en el estado HRS (a) y disminuye en el estado LRS (b), más allá de X_0 , en el bulk de YBCO el $\delta \approx 0$. Por ello, exista una zona angosta alrededor de X_0 en donde se depositen (salgan) las vacancias de oxígeno puestas en movimiento al mandar un pulso de polaridad positiva (negativa). Una de las razones de la formación de este pico de δ en X_0 , podrían ser la combinación de una obvia conservación espacial de δ , junto con el bajo campo eléctrico que limita el movimiento de vacancias de oxígeno más allá de X_0 . Los portadores podrían atravesar por efecto túnel la barrera localizada de δ "grande". Esta sería la responsable (al estar en contraposición al cambio en δ de la región 0 a X_0) de la pequeña CR que ocurre en donde el RHSL tiene un sentido de giro opuesto al esperado (Fig. 3-4), cuando la temperatura y el pulso de voltaje aplicado no favorecen al cambio resistivo en la sección principal bien cerca de la juntura. En los rangos de voltaje y temperaturas observados, donde los ajustes con el modelo de P-F son buenos, el mecanismo por efecto túnel en la barrera en X_0 debería ser tipo Óhmico. Por ejemplo, un mecanismo de transporte con estas características fue observado experimentalmente por Newman³⁵, y luego justificado por Donnelly y Milnes^{36,37} en el marco del mecanismo de recombinación túnel, donde la corriente puede escribirse como $I = I_0 \exp(T/T_0) \exp(V/V_0)$ y que para valores de voltaje $V \ll V_0$ tiene un comportamiento tipo óhmico.

Conclusiones

Se estudiaron las características principales de la conmutación resistiva en una interfaz Au/YBCO en diferentes juntas realizadas con depósitos de Au sobre films de YBCO superconductor óptimamente dopado. Se encontró que estas tienen una CR de tipo bipolar, conmutando entre un estado de alta (HRS, R_{HIGH}) y baja (LRS, R_{LOW}) resistencia (del orden del 900% en algunos casos) con valores de voltaje de SET y RESET de polaridades opuestas y con tiempos de escritura cercanos a los 5 ms. Todas comparten características similares en estudios realizados a diferentes temperaturas. Los rangos de temperaturas explorados fueron entre 40 K y 280 K. Se encontró que dentro del rango entre 150 K y 280 K aproximadamente, el sistema conmutaba entre las resistencias $R_{HIGH} \rightarrow R_{LOW}$ para un pulso voltaje de polaridad positiva ($V_{PULSE} > 0V$) y de $R_{LOW} \rightarrow R_{HIGH}$ para un $V_{PULSE} < 0$, lo esperado en este tipo de juntas según experiencias previas en YBCO cerámicos. Por el contrario, a temperaturas menores a 150 K se encontró que la conmutación resistiva se invertía, pasando ahora de conmutar entre $R_{HIGH} \rightarrow R_{LOW}$ con un $V_{PULSE} < 0$ y de $R_{LOW} \rightarrow R_{HIGH}$ con un $V_{PULSE} > 0$. Sin embargo se observó que ambos casos no eran comparables a nivel memoria ya que la amplitud relativa de la CR disminuía considerablemente en el caso invertido.

Se estudió también la relajación en el tiempo de la resistencia remanente (R_{remAu}). Iniciando en el estado LRS se encontró que el sistema converge al estado HRS al cabo de 2 días, probablemente debido a la difusión de vacancias de oxígenos que tienden a una distribución uniforme de equilibrio.

Luego de irradiar la muestra con una dosis total de rayos gamma de 1 kGy, se encontró que el dispositivo seguía conmutando entre dos estados de resistencia bien definidos, es decir seguía funcionando como dispositivo de memoria. Sin embargo el aumento resistivo global observado, tanto en R_{HIGH} como en R_{LOW} (del orden del 500%), requerirían del uso de más potencia para operar el dispositivo. De esta manera, se puede decir que el dispositivo de memoria sufrió un deterioro luego de la irradiación pero siguió funcionando.

Con mediciones de las curvas corriente-voltaje (I-V), se logró modelar al sistema por separado en los estados HRS y LRS mediante un modelo circuital con un elemento Poole-Frenkel (P-F) junto a una resistencia en serie (R_s) y otra en paralelo (R_p). Al elemento P-F se lo consideró inmerso en un sistema mixto formado por dos fases con permitividades y

conductividades ε_1 , σ_1 y ε_2 , σ_2 , en el marco de un modelo de Maxwell-Wagner (M-W). En este marco, se logró comprender los parámetros microscópicos que definen la diferencia existente entre el estado HRS y el LRS. Se observó un aumento considerable de la resistencia en paralelo R_p y de la barrera de potencial ϕ_B del mecanismo de conducción P-F en el estado HRS, indicando este último un aumento significativo de trampas de potencial (vacancias de oxígeno) para los portadores, que en conjunto con el aumento de la R_p son los principales responsables de los cambios observados en la resistencia remanente en el paso del estado HRS al LRS. A su vez, se hizo la suposición de que uno de los constituyentes del sistema M-W (el “2”) coincide con el elemento en paralelo (R_p), de lo que se desprende que una fase es más aislante que la otra ($\sigma_1 \ll \sigma_2$) y que ésta aumenta su proporción sobre el total en un 230% en el estado HRS con respecto al LRS.

Para dar un panorama más amplio del sistema, se combinó el modelo propuesto con resultados anteriores^{30,34} sobre predicciones del perfil de vacancias de oxígenos, para dar una posible explicación del por qué de la inversión de la conmutación resistiva en la interfaz estudiada.

Perspectivas

Sería interesante a futuro, estudiar los efectos de la radiación empleando el formalismo del modelo circuital realizado, haciendo esto en diferentes muestras con distintas dosis de radiación sería posible identificar los cambios microscópicos según el modelo propuesto, pre y post irradiación.

A su vez, se podría complementar con estudios centrados en optimizar la muestra como dispositivo de memoria, como hacer contactos más pequeños, determinar el voltaje óptimo de V_{SET} y V_{RESET} que permitan mejorar los tiempos escritura y borrado, y establecer los tiempos de remanencia a diferentes temperaturas con estudios de relajación de la resistencia remanente.

Bibliografía

- ¹ R. Bez, E. Camerlenghi, A. Modelli, and A. Visconti, Proc. IEEE **91**, 489 (2003).
- ² G.I. Meijer, Science **319**, 20 (2008).
- ³ A. Sawa, Mater. Today **11**, 28 (2008).
- ⁴ D.J. Wouters, R. Waser, and M. Wuttig, Proc. IEEE **103**, 1274 (2015).
- ⁵ R. Waser, R. Dittmann, M. Salinga, and M. Wuttig, Solid. State. Electron. **54**, 830 (2010).
- ⁶ F. PAN, C. CHEN, Z. WANG, Y. YANG, J. YANG, and F. ZENG, Prog. Nat. Sci. Mater. Int. **20**, 1 (2010).
- ⁷ R. Ebrahim, R. Mithun Kumar, N. Badi, N. Wu, and A. Ignatiev, J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom. **33**, 032205 (2015).
- ⁸ C. Acha, Phys. B Condens. Matter **404**, 2746 (2009).
- ⁹ A. Schulman, L.F. Lanosa, and C. Acha, J. Appl. Phys. **118**, 044511 (2015).
- ¹⁰ A. Pr, C. Mno, D. Seong, M. Hassan, H. Choi, J. Lee, J. Yoon, J. Park, W. Lee, M. Oh, and H. Hwang, **30**, 919 (2009).
- ¹¹ I.G. Baek, C.J. Park, H. Ju, D.J. Seong, H.S. Ahn, J.H. Kim, M.K. Yang, S.H. Song, E.M. Kim, S.O. Park, C.H. Park, C.W. Song, G.T. Jeong, S. Choi, H.K. Kang, and C. Chung, Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet. IEDM 737 (2011).
- ¹² Y. Wang, H.B. Lv, W. Wang, Q. Liu, S.B. Long, Q. Wang, Z.L. Huo, S. Zhang, Y.T. Li, Q.Y. Zuo, W.T. Lian, J.H. Yang, and M. Liu, Ieee Electron Device Lett. **31**, 1470 (2010).
- ¹³ Y. Aoki, C. Wiemann, V. Feyer, H.-S. Kim, C.M. Schneider, H. Ill-Yoo, and M. Martin, Nat. Commun. **5**, 1 (2014).
- ¹⁴ S. Hikami, T. Hirai, and S. Kagoshima, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L314 (1987).
- ¹⁵ M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, and C.W. Chu, Phys. Rev. Lett. **58**, 908 (1987).
- ¹⁶ Z. Zhao, Kexue Tongbao **33**, 661 (1987).
- ¹⁷ J.D. Jorgensen, B.W. Veal, a. P. Paulikas, L.J. Nowicki, G.W. Crabtree, H. Claus, and W.K. Kwok, Phys. Rev. B **41**, 1863 (1990).

- ¹⁸ D.L. Perry, editor , *Applications of Analytical Techniques to the Characterisation of Materials* (Springer US, 1991).
- ¹⁹ S. Soltan, *Interaction of Superconductivity and Ferromagnetism in YBCO/LCMO Heterostructures* (Cuvillier Verlag Göttingen, 2005).
- ²⁰ A. Matsushita, T. Oguchi, and K. Kimura, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1953 (1987).
- ²¹ J.D. Jorgensen and D.G. Hinks, Neutron News **1**, 24 (1990).
- ²² S.M. Sze and K.K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, Third Edit (John Wiley & Sons, 2007).
- ²³ A.R. Von Hippel, *Dielectrics and Waves* (MIT, 1962).
- ²⁴ C.C. Wang, H.B. Lu, K.J. Jin, and G.Z. Yang, Mod. Phys. Lett. B **22**, 1297 (2008).
- ²⁵ F.M. Smits, Bell Syst. Tech. J. **37**, 711 (1958).
- ²⁶ B. Wuyts, V. V Moshchalkov, and Y. Bruynseraede, Phys. Rev. B **53**, 9418 (1996).
- ²⁷ T. Ito, K. Takenaka, and S. Uchida, Phys. Rev. Lett. **70**, 3995 (1993).
- ²⁸ A. Schulman and C. Acha, J. Appl. Phys. **114**, 1 (2013).
- ²⁹ <http://www.itrs2.net/>, (2013).
- ³⁰ M.J. Rozenberg, M.J. Sánchez, R. Weht, C. Acha, F. Gomez-Marlasca, and P. Levy, Phys. Rev. B **81**, 115101 (2010).
- ³¹ A. Schulman, M.J. Rozenberg, and C. Acha, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **86**, 7 (2012).
- ³² C. Acha, Trab. En Prep. (n.d.).
- ³³ J. Mannhart, Supercond. Sci. Technol **9**, 49 (1996).
- ³⁴ N. Ghenzi, M.J. Sánchez, F. Gomez-Marlasca, P. Levy, and M.J. Rozenberg, J. Appl. Phys. **107**, (2010).
- ³⁵ C.P. Newman, Electron. Lett. **1**, 265 (1965).
- ³⁶ J.P. Donnelly and A.G. Milnes, Proc. IEEE **113**, 1468 (1966).
- ³⁷ B.L. Sharma and R.K. Purohit, *Semiconductor Heterojunctions* (Pergamon Press, 1974).