

Cinvestav

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD ZACATENCO

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ELÉCTRICA
SECCIÓN DE ELECTRÓNICA DE ESTADO SÓLIDO**

“Matrices de memristores y su caracterización”

Tesis

Que presenta:

M. en C. Luis Ortega Reyes

Para obtener el grado de:

**DOCTOR EN CIENCIAS
EN LA ESPECIALIDAD DE
INGENIERÍA ELÉCTRICA.**

Director de Tesis:

Dr. Alejandro Avila García

Ciudad de México.

Junio, 2021

Agradecimientos.

Este trabajo de tesis fue posible gracias al apoyo financiero brindado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología Conacyt y la beca otorgada durante los estudios de doctorado, al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV) y a la Sección de Electrónica del Estado Sólido (SEES) por brindarme la oportunidad de formar parte de dicha institución, así como facilitar sus instalaciones para realizar el trabajo experimental. Al personal académico, técnico y administrativo de la SEES, muchas gracias por su apoyo incondicional.

Gracias por el apoyo técnico a: Norma Iris González García, M. en C. Lucía Ivonne Juárez Amador, Edmundo Rodríguez Asención, M. en C. Adolfo Tavira Fuentes, M. en C. Miguel Galván Arellano, Ing. Miguel Ángel Avendaño Ibarra, Ing. Miguel Ángel Luna Arias, Álvaro Guzmán Campuzano, Ing. José Martín Jiménez Sarmiento, Dr. A. Ángeles Pascual, Dr. J. A. Guillén Cervantes. En particular al Dr. G. Romero por su valioso apoyo y las facilidades prestadas durante el proceso de fotolitografía.

Al personal administrativo, Yesenia Cervantes Aguirre, Mónica Davar Ocegueda, Beatriz Urrutia Bohórquez por su apoyo en todo momento. A todos los profesores que laboran en la SEES, siempre dispuestos a brindar su conocimiento de la manera más atenta y desinteresada, gracias. A mis Padres y familiares que nunca han dejado de creer en mí, su amor y apoyo me impulsaron a seguir adelante. A mis amigos que siempre han estado ahí para ayudarme y aconsejarme, y finalmente al Dr. Alejandro Avila García gracias por su enorme paciencia y apoyo.

A todos muchas gracias.

Contenido

Agradecimientos.	<i>i</i>
Resumen.	<i>vi</i>
Abstract.	<i>vii</i>
Lista de Figuras.	<i>viii</i>
Lista de Tablas.	<i>xiv</i>
Capítulo 1.- Introducción, óxidos metálicos, antecedentes de dispositivos memristivos, antecedentes de arreglos crossbar y modelos del memristor.	1
1.1.- Introducción.	1
1.1.1.- Aplicaciones de los óxidos metálicos.	1
1.1.2.- El memristor.	1
1.1.3.- Antecedentes del memristor.	3
1.2.- Hipótesis.	4
1.2.1.- Objetivo general y objetivos particulares.	4
1.3.- Óxido de titanio, propiedades y oxidación.	5
1.3.1.- Espesor vs temperatura.	6
1.4.- Antecedentes de memristores basados en óxido de titanio.	10
1.5.- Óxido de cobre, propiedades y oxidación.	19
1.6.- Antecedentes de memristores basados en óxido de cobre.	25
1.7.- Modelos del memristor.	34
1.7.1.- Modelo lineal de arrastre de iones (Strukov).	34
1.7.2.- Modelo no lineal de arrastre de iones.	36
1.7.3.- Funciones ventana.	37

1.7.3.1.- Función ventana de Joglekar.	38
1.7.3.2.- Función ventana de Biolek.	38
1.7.3.3.- Función ventana de Prodromakis.	39
1.7.3.4.- Función ventana de Piecewise.	40
1.7.4.- Modelo de Barrera túnel de Simmons.	41
1.7.5.- Modelo de umbral adaptado del memristor.	42
1.7.6.- Modelo simétrico continuo.	45
1.7.6.1.- Memristor controlado por corriente [133].	45
1.7.6.2.- Memristor controlado por voltaje [133].	46
1.7.7.- Modelo no simétrico continuo.	46
1.7.8.- Modelo de Yakopcic.	47
1.8.- Conclusiones.	49
Referencias.	50
Capítulo 2.- Fabricación de películas delgadas y arreglos crossbar.	66
2.1.- Introducción.	66
2.1.1.-Proceso de limpieza de substratos.	68
2.2.- Dispositivos basados en TiO ₂ obtenido por oxidación térmica.	68
2.3.- Muestras de prueba.	69
2.4.- Películas delgadas de TiO ₂ por el método de sol-gel spin-coating.	70
2.5.- Obtención de estructuras con películas delgadas de CuO _x .	72
2.6.- Fabricación de arreglos crossbar basados en CuO.	73

2.7.- Conclusiones.	77
Referencias.	77
Capítulo 3.- Caracterización.	79
3.1.- Introducción.	79
3.2.- Películas de óxido de titanio obtenidas por oxidación térmica.	79
3.2.1.- Elipsometría.	80
3.2.2.- Espectroscopía Raman.	81
3.2.3.- Difracción de rayos X (XRD).	82
3.2.4.- Mediciones I-V.	83
3.3.- Caracterización de películas de TiO₂ obtenidas por spin-coating.	85
3.3.1- Espectroscopía Raman.	85
3.3.2.- Difracción de rayos X (XRD).	87
3.3.3.- Mediciones I-V.	89
3.4.- Películas de óxido de cobre.	92
3.4.1.- Espectroscopía Raman.	92
3.4.2.- Difracción de rayos X (XRD).	94
3.4.3.- Caracterización FIB-SEM.	96
3.4.4.- Estudio EDS.	98
3.4.5.- Mediciones I-V.	99
3.4.6.- Análisis estadístico.	101
3.5.- Caracterización de arreglos crossbar de óxido de cobre.	106
3.5.1.- Espectroscopía Raman.	106

3.5.2.- Difracción de rayos X (XRD).	107
3.5.3.- Mediciones I-V.	108
3.6.- Conclusiones	110
Referencias.	111
Capítulo 4.- Análisis basado en el modelo de Strukov para la obtención de parámetros.	116
4.1.- Introducción.	116
4.2.- Producto $\eta\mu_d$.	119
4.3.- Variable de estado x , magnitudes de la movilidad y velocidad de la frontera.	121
4.4.- Memristencias, voltajes y campos eléctricos parciales.	122
4.5.- Cálculos de potencia.	124
4.6.- Función ventana.	126
4.7.- Índice de modulación de resistencia (RMI).	128
4.8.- Conclusiones.	131
Referencias.	131
Capítulo 5.- Conclusiones y trabajo a futuro.	133
5.1.- Conclusiones.	133
5.2.- Trabajo a futuro.	135
Apéndice 1.- Publicaciones derivadas de este trabajo.	135

Resumen.

Los elementos memristivos surgieron experimentalmente desde hace ya varios años, sin haber sido clasificados como tales. Fue hasta el año 1971 que el Dr. Chua describió su funcionamiento y sus propiedades básicas, propuestos por su enfoque puramente teórico. Posteriormente los investigadores se han dado a la tarea de modelarlos y fabricarlos, incluso se han buscado aplicaciones para los dispositivos aún no disponibles comercialmente. Actualmente la única compañía que conocemos que vende memristores discretos es la empresa conocida como Knowm.

Posterior a la asociación del memristor de HP en el año 2008 se han diseñado y fabricado matrices o arreglos de dispositivos memristivos mejor conocidos como arreglos crossbar. Dichos arreglos crossbar se han propuesto para aplicaciones en redes neuronales, memorias y otras aplicaciones. El presente trabajo de tesis se enfoca en la fabricación de estructuras memristivas buscando una uniformidad y reproducibilidad en su comportamiento, basadas en óxidos metálicos como TiO_2 y CuO mediante métodos sencillos de fabricación. Los métodos usados fueron oxidación térmica de películas metálicas y sol-gel.

Mediante caracterizaciones básicas como espectroscopía Raman y difracción de rayos X se observó que tanto las películas basadas en óxido de titanio como las basadas en óxido de cobre están constituidas por una mezcla de fases las cuales pueden cambiar, dependiendo de la temperatura a la que se obtenga el óxido.

Mediciones como perfilometría, elipsometría y FIB-SEM (Haz de iones enfocado-Microscopía electrónica de barrido) se utilizaron para medir el espesor de algunas películas, dependiendo de su estructura.

El comportamiento memristivo se observó mediante mediciones eléctricas corriente-voltaje. Tras aplicar varios ciclos consecutivos de voltaje se determinó que los dispositivos basados en óxido de cobre presentaron mejor reproducibilidad y estabilidad eléctrica mediante un análisis estadístico de parámetros como R_{on} y R_{off} y el factor de calidad QF definido de acuerdo con el modelo no lineal de Strukov. Esto permitió determinar la mejor temperatura de oxidación de estas estructuras.

Se fabricaron y caracterizaron arreglos crossbar cuyas características son bastante homogéneas y reproducibles, aunque susceptibles de ser mejoradas mediante el mejor control de los procesos tecnológicos involucrados.

Abstract.

The memristive elements experimentally arose many years ago, without having been classified as such. It was until the year 1971 that Prof. Chua described its performance and basic properties, as proposed by a purely theoretical approach. Since then, the researchers proposed models and fabrication methods, even they searched for applications despite the devices were not commercially available. Currently we know only one company that sells discrete memristors (Knowm).

After HP company associated a device from them to the theoretical memristor in 2008, crossbar structures consisting of many memristors which share electrical contacts were designed and fabricated. They were proposed its use in neural networks, memories and other applications. The present thesis work focuses on the fabrication of structures looking for uniformity and reproducibility of their performance, based on metallic oxides like TiO_2 and CuO , through simple fabrication methods. Thermal oxidation of metallic films and sol-gel were the methods used to this end.

Raman spectroscopy and X-ray diffraction techniques were used to determine that several phases constituted the titanium oxide and copper oxide films, which can be changed depending mainly on the temperature at which the oxide is obtained.

Techniques like profilometry, ellipsometry and FIB-SEM (Focused Ion Beam Scanning Electron Microscopy) were used to measure the thickness of some films, depending on their structure.

Memristive behavior was observed through electrical current-voltage measurements. After applying several consecutive electrical voltage cycles and doing a statistical analysis of parameters like R_{on} and R_{off} and the quality factor QF, it was determined that copper oxide structures presented better reproducibility and electrical stability, as defined from the non-linear Strukov model. This analysis allowed us determining the best oxidation temperature for these structures.

Crossbar structures with characteristics rather homogeneous and reproducible were fabricated and characterized, even though they are susceptible of being improved by achieving a better control of the technological processes involved.

Lista de Figuras.

Capítulo 1.

Figura 1.1.- Curva característica de un memristor controlado por voltaje [24].

Figura 1.2.- Espesores del óxido de titanio a diferentes temperaturas en atmosfera de aire [78].

Figura 1.3.- Oxidación de titanio en aire a temperaturas de 150, 300 y 480 °C siguiendo la ley logarítmica [78].

Figura 1.4.- Oxidación del titanio a temperaturas de 600 y 700 °C determinada por la ley parabólica, (1.- Oxidación en flujo de oxígeno a 600°C, 2.- Oxidación en aire a 600 °C, 3.- Oxidación en aire a 700 °C) [78].

Figura 1.5.- Comparación de las dependencias del índice de refracción y el coeficiente de extinción de las películas de óxido, creciendo sobre titanio por oxidación térmica en aire (1) y en un flujo de oxígeno (2). Mediciones para longitudes de onda de 589.3 nm y temperatura de oxidación de 600 °C [78].

Figura 1.6.- (a) Comportamiento eléctrico del ciclo de conmutación de la película de TiO₂ a temperatura ambiente como se visualizó en la pantalla del osciloscopio; (b) dependencia de la resistencia a.c. con la frecuencia a diferentes temperaturas para el estado inicial [83].

Figura 1.7.- Curva típica de densidad de corriente vs voltaje para una película de TiO₂ (57 nm) con electrodos de Pt polarizada positiva y negativamente [84].

Figura 1.8.- (a) Curvas I-V de los dispositivos Pt/TiO₂/Pt con una corriente de compliancia de 1mA mostrando una conmutación asimétrica en modo BRS (conmutación bipolar), (b.) resistencias en función del número de ciclos con un voltaje de lectura de 0.3V. [85].

Figura 1.9.- Gráfica experimental I-V del dispositivo Pt/TiO_{2-x}/Pt, [86].

Figura 1.10.- (a) Arquitectura crossbar: estructura de varios memristores, se muestra una imagen de microscopía de tuneleo, que permitirá memorias de computadora, densas y estables, (b) gráfica experimental I-V, [86].

Figura 1.11.- (a) Hoja de polímero flexible grabada con cuatro dispositivos de memoria no volátil de TiO_2 regrabables, fabricados por sol gel con contactos de aluminio formando una estructura crossbar. El recuadro es una representación de una vista lateral de la estructura de un dispositivo, (b) curva I-V típica de los dispositivos [87].

Figura 1.12.- Imágenes acerca de un arreglo de memristores 1 x 21 fabricados usando NIL de un paso. (a) Imagen de microscopio óptico. Los abanicos de tres micro alambres horizontales están conectados a un solo nano alambre. (b) Comportamiento típico de los dispositivos fabricados usando NIL [88].

Figura 1.13.- Curvas I-V típicas de los dispositivos para áreas de a) 8x8 nm, b) 25x25 nm y c) 50x50 nm, d) imágenes SEM de los dispositivos para diferentes áreas, (e) prueba de durabilidad para dispositivos con un área de 8nm x 8nm, mostrando 20 000 ciclos de operación [89].

Figura 1.14.- Lazos típicos I-V de un dispositivo $\text{Ta}/\text{TaO}_x/\text{TiO}_2/\text{Ti}$. Se muestra el primer ciclo (azul) así como los subsecuentes (negro), el recuadro muestra una imagen con microscopio óptico de la superficie del arreglo [90].

Figura 1.15.- (a) Imagen SEM del arreglo crossbar 64x64, (b) lazos I-V típicos de los 36 dispositivos localizados en el centro del arreglo crossbar [91].

Figura 1.16.- Esquema del modelo de crecimiento de nano alambres de CuO por difusión en las fronteras de grano [96].

Figura 1.17.- Grado de oxidación de Cu vs temperatura en una atmósfera de oxígeno a 100 Torr para varios espesores de películas. Región 1 ($<70^\circ\text{C}$), 2 ($70\text{-}110^\circ\text{C}$), 3 ($110\text{-}200^\circ\text{C}$), 4 ($200\text{-}270^\circ\text{C}$) y 5 ($270\text{-}330^\circ\text{C}$) [97].

Figura 1.18.- Características de conmutación resistiva de la estructura $\text{Pt}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{BE}$ para diferentes electrodos de fondo [114].

Figura 1.19.- Curva característica I-V del dispositivo $\text{Pt}/\text{Cu} : \text{MoO}_x/\text{Cu}$ [116].

Figura 1.20.- Curva I-V de películas de Cu_2O con tratamiento térmico rápido (RTA) exhibiendo conmutación resistiva [117].

Figura 1.21.- Comportamiento eléctrico típico de un nanoalambre memristor basado en CuO . El dispositivo se muestra compuesto de dos capas $\text{CuO}/\text{CuO}_{1-x}$ [118].

Figura 1.22.- Curvas típicas I-V para las estructuras a) Pt/CuO/ZnO/Pt y b) Ag/CuO/ZnO/Pt medidas durante 100 ciclos consecutivos [119].

Figura 1.23.- Lazo de histéresis típico para la muestra oxidada por 25 segundos [120].

Figura 1.24.- a) Esquemático de una celda MIM de Cu₂O en un arreglo de memoria, b) imagen TEM corte transversal de una celda de memoria. c) curvas características I-V de las celdas de memoria Cu/Cu₂O/TE (electrodo superior) [121].

Figura 1.25.- a) Arreglo 8x6 de dispositivos Cu/CuO/(AgO)/Ag, b) Curva típica I-V [122].

Figura 1.26.-a) Esquemático del dispositivo TiW/Cu₂O/Cu/SiO₂/Si y configuración de la medición, b) Imagen óptica del arreglo crossbar de 2x4 memristores, c) Curva típica I-V del comportamiento de conmutación memristiva, d) curva ln(I)-ln(V) de los estados HRS y LRS y curvas ajustadas [123].

Figura 1.27.- Diagrama con un circuito equivalente simplificado [36].

Figura 1.28.- Función ventana propuesta por Joglekar para diferentes valores de p [125].

Figura 1.29.- Función ventana propuesta por Biolek [125].

Figura 1.30.- Función ventana propuesta por Prodromakis [125].

Figura 1.31.- Función ventana Piecewise propuesta por J. Yu et al. [129].

Figura 1.32.- Sección transversal del dispositivo, w y R_s representan el ancho de la barrera y el canal de resistencia electroformado respectivamente [130].

Figura 1.33.- Función ventana TEAM [132].

Capítulo 2.

Figura 2.1.- Estructura crossbar-array.

Figura 2.2.- Estructura de los memristores de prueba basados en TiO₂.

Figura 2.3.- a) Esquema de preparación de la solución, b) Método de fabricación de películas de TiO₂ por spin-coating.

Figura 2.4.- Estructuras de dispositivos memristivos basados en óxido de cobre, a) estructuras grupo-A, b) estructura-B y c) fotografía de los dispositivos.

Figura 2.5.- Mascarillas para fotolitografía. a) contactos inferiores BE, b) contactos superiores TE, c) arreglo crossbar.

Figura 2.6.- Esquema del proceso de fotolitografía.

Figura 2.7.- Estructura final de los dispositivos crossbar basados en CuO.

Capítulo 3.

Figura 3.1.- Espectros Raman de distintas películas de TiO₂ obtenidas por medio de oxidación térmica, variando el tiempo, la temperatura de oxidación y la concentración de oxígeno.

Figura 3.2.- Espectros Raman de las muestras M0045, M0047 (500 °C, 1min.).

Figura 3.3.- Análisis XRD para una muestra de TiO₂ oxidada térmicamente.

Figura 3.4.- Lazos I-V típicos de un dispositivo de la muestra M0045. Primer ciclo (flechas negras), ciclos subsequentes (flechas rojas).

Figura 3.5.- Espectros Raman de películas obtenidas por el método de Spin-coating usando la receta propuesta en [6], variando el tiempo de recocido y la temperatura. Concentración 0.4 molar de iso propóxido de titanio (TTIP).

Figura 3.6.- Espectros Raman de películas de TiO₂ sobre vidrio. Nota: los picos en la gráfica están corridos a la derecha 10 cm⁻¹, concentración TTIP 0.4 molar (~150-300 nm) oxidación 500°C, 30 min.

Figura 3.7.- Análisis XRD para la muestra depositada sobre substrato de Si, con una solución 0.4 molar de TTIP.

Figura 3.8.- Mediciones I-V de la muestra SP35, oxidada a 500 °C durante 2 horas, TTIP 0.4 molar, espesor ~180 nm.

Figura 3.9.- Mediciones I-V de la muestra SP37, oxidada a 500 °C durante 30 min. a) Primeros 10 lazos de trabajo, b) Sigüientes 10 lazos aplicados. TTIP 0.4 molar, TiO₂ ~180 nm.

Figura 3.10.- Mediciones I-V de la muestras a) SP37 (500 °C, 30 min., TTIP 0.4 molar, TiO₂ ~180 nm), b) SP84 (500 °C, 2 hrs., TTIP 0.04 molar, TiO₂ ~40 nm) y c) SP95 (450 °C, 1 Hr., TTIP 0.03 molar, TiO₂ ~30 nm).

Figura 3.11.- Espectro Raman de las muestras de CuO.

Figura 3.12.- a) Análisis XRD, b) Tamaño de grano vs temperatura de oxidación.

Figura 3.13.- Estructuras de las muestras preparadas con la técnica FIB (Imágenes de SEM en los recuadros).

Figura 3.14.- Razón de oxidación vs temperatura de oxidación para las muestras tipo-A.

Figura 3.15.- Composiciones por medio del estudio EDS realizado en la capa de óxido a dos diferentes profundidades y en la capa de Cu (corte transversal de la muestra CuO 01-A). Medición tomada a) cerca de la superficie de la capa de óxido, b) cerca de la interfaz óxido/metál y c) en la capa metálica.

Figura 3.16.- Lazos de histéresis típicos para cada muestra (ciclo 10).

Figura 3.17.- Gráfica de la memristencia vs tiempo, obtenida de los datos experimentales. Se muestra de dónde se toman los valores extremos R_{on} y R_{off} para calcular el factor de calidad (QF).

Figura 3.18.- Distribución de R_{on} y R_{off} para cada muestra en los ciclos 10 (símbolos sólidos) y 100 (símbolos vacíos). a) CuO 01-A, b) CuO 02-A, c) CuO 03-A y d) CuO 01-B.

Figura 3.19.- Valores promedio de R_{on} y R_{off} vs temperatura de oxidación, para los ciclos 10 y 100.

Figura 3.20.- Distribución del factor de calidad QF , para los ciclos 10 y 100. a) CuO 01-A, b) CuO 02-A, c) CuO 03-A y d) CuO 01-B.

Figura 21.- Factor de calidad QF vs temperatura de oxidación.

Figura 3.22.- Espectro Raman para las muestras N1 y N2.

Figura 3.23.- Análisis XRD de la muestra N3 (320°C, 2.5 hrs.).

Figura 3.24.- Gráfica I-V correspondiente al comportamiento eléctrico típico de los dispositivos crossbar basados en óxido de cobre.

Figura 3.25.- Distribución de los valores de R_{on} y R_{off} para los ciclos 10 (símbolos sólidos) y 100 (símbolos vacíos) del arreglo crossbar.

Figura 3.26.- Distribución del factor de calidad QF para los ciclos 10 (símbolos sólidos) y 100 (símbolos vacíos).

Capítulo 4.

Figura 4.1.- Esquemático de sección transversal del filamento conductor usando el comportamiento propuesto en el modelo de Strukov [3].

Figura 4.2.- Curvas I-V típicas de las muestras a) CuO 01-A y b) CuO 01-B cuyos espesores de la capa activa son de 2.756 μm y ~ 70 nm respectivamente.

Figura 4.3.- Gráficas del Voltaje V , Flujo magnético φ , Corriente I , Carga Q y Memristencia M , para las muestras a) CuO 01-A y b) CuO 01-B.

Figura 4.4.- Producto $\eta\mu_d$ y v_d calculados numéricamente para (a, b) CuO 01-A y (c, d) CuO 01-B.

Figura 4.5.- a), b) Gráficas de x vs t y $|\eta \cdot \mu_d|$ vs t , c) y d) gráficas v_d vs t , y $|v_d|$ vs t . Para CuO 01-A y CuO 01-B respectivamente.

Figura 4.6.- a,d) Memristencias parciales M_d , M_{ud} ; b,e) Voltaje en la región dopada V_d , región sin dopar V_{ud} y suma de voltajes V_d+V_{ud} ; c,f) campo eléctrico en la región dopada $|E_d|$, y sin dopar $|E_{ud}|$ en función del tiempo.

Figura 4.7.- Potencia instantánea en las regiones dopada, sin dopar, potencia total y la variable de estado x (unidades adimensionales) en función del tiempo, a) CuO 01-A y b) CuO 01-B.

Figura 4.8.- Dependencias del tiempo de la variable de estado, potencias instantánea y acumulada disipadas por la estructura para a) CuO 01-A, y b) CuO 01-B.

Figura 4.9.- Producto $\eta\mu_a$ como función de la variable de estado $x = w/w_{max}$ para CuO 01-A (las flechas y los números indican el sentido en que varía dicho producto con x en cada período indicado). El recuadro muestra la región cercana a $x = 1$.

Figura 4.10.- Índice de modulación de resistencia como función de la variable de estado. Los valores mínimos de RMI que corresponden a $x = 1$ se observan en los insertos. Para las muestras a) CuO 01-A y b) CuO 01-B.

Lista de tablas.

Capítulo 1.

Tabla 1.1.- Comparación de las funciones ventana disponibles [125].

Capítulo 3.

Tabla 3.1.- Condiciones de las muestras de óxido de titanio.

Tabla 3.2.- Espesores y constantes ópticas medidos con elipsometría.

Tabla 3.3.- Espesores medidos de las imágenes SEM.

Tabla 3.4.- Características generales de las muestras de óxido de titanio obtenidas por sol-gel spin-coating.

Tabla 3.5.- Valores promedio de R_{on} y R_{off} para cada muestra medidos en los ciclos 10 y 100.

Capítulo 4.

Tabla 4.1.- Coeficientes obtenidos del ajuste de la función exponencial a las curvas $\eta\mu$ vs x separados en períodos.

Tabla 4.2.- Valores de NRM y NRS para las muestras CuO 01-A y CuO 01-B.

Capítulo 1.- Introducción, óxidos metálicos, antecedentes de dispositivos memristivos y arreglos crossbar.

1.1.- Introducción.

En este primer capítulo se abordan las propiedades físicas y químicas de los óxidos metálicos y sus aplicaciones, en particular las propiedades de TiO_2 y CuO , las características teóricas básicas del memristor y algunos antecedentes de los dispositivos memristivos basados en los últimos dos óxidos.

1.1.1.- Aplicaciones de los óxidos metálicos.

La importancia de los óxidos metálicos en la fabricación de diversos dispositivos para diversas aplicaciones crece día con día, algunas aplicaciones tradicionales y otras novedosas son entre otras, ventanas ópticas y conductores transparentes para celdas solares [1], películas selectivas solares [2], espejos térmicos [3], capas aislantes en dispositivos de efecto de campo [4], sensores de gases [5-7], fotocatalisis [8, 9], nanopartículas limpiadoras [10-13], memorias ReRam basadas en memristores [14], memorias no volátiles de alta densidad [15-19], CBRAM (Conductive bridging RAM) [20], aplicaciones neuromórficas [21], entre otras. Por lo tanto, es vital entender sus propiedades físicas, así como también los alcances y límites de los métodos de síntesis, ya que son factores que influyen en la respuesta mecánica, magnética, eléctrica, etc., de cada dispositivo.

1.1.2.- El memristor.

Respecto a la aplicación de nuestro interés, el profesor Leon Chua presentó los principios teóricos del dispositivo memristor (resistor con memoria) ideal en el año 1971 [22], definió el funcionamiento básico de dichos dispositivos, posteriormente esta definición se generalizó para los sistemas memristivos [23]. El análisis de las relaciones matemáticas existentes de las cuatro variables fundamentales, voltaje v , corriente i , carga q y flujo magnético φ , permitió al profesor Chua visualizar la existencia de un

cuarto elemento faltante, este elemento relaciona la carga eléctrica con el flujo magnético, definiendo lo que se conoce como memristencia:

$$M = d\phi/dq. \quad (1.1)$$

Su principal característica es que estos dispositivos son capaces de recordar la carga total que fluye a través de ellos al cambiar su resistencia, es decir, su resistencia depende de la magnitud y polaridad del voltaje aplicado entre sus terminales, además del tipo de excitación. Al eliminar la fuente de alimentación el dispositivo mantiene su resistencia hasta ser polarizado nuevamente.

Las características principales que describen a un elemento memristivo ideal son definidas de la siguiente manera:

- 1.- Presenta en su curva I-V un lazo de histéresis, y siempre debe cruzar por cero es decir $i=0$, siempre que $V=0$ (figura 1.1).
- 2.- Ya que su resistencia está determinada por sus estados anteriores entonces tiene memoria, la cual se asocia a una variable de estado, pero ésta se mantiene sin cambio cuando el voltaje se anula.
- 3.- El comportamiento fundamental queda definido mediante la relación constitutiva (flujo magnético vs. carga circulada, Eq. (1.1)).

La figura 1.1 representa un memristor controlado por voltaje en forma de una caja negra, esto quiere decir que la composición interna del dispositivo es desconocida pero la respuesta eléctrica del dispositivo es un lazo de histéresis. La respuesta eléctrica del dispositivo depende de la fuente de voltaje de la entrada.

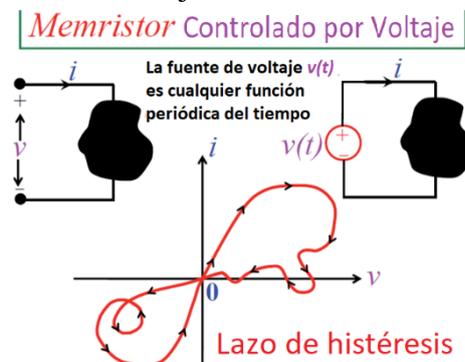


Figura 1.1.- Curva característica de un memristor controlado por voltaje [24].

Del lazo de histéresis de la figura 1.1 observamos una característica peculiar: se aprecia que, para la rama de voltaje positivo, también tenemos corrientes negativas, ya que un tramo del lazo aparece en el cuarto cuadrante, y por lo cual la potencia instantánea es

$$p(t) = v(t)i(t) < 0 \quad (1.2)$$

esto implica que la potencia $p(t)$ está siendo entregada por el memristor cuando se cumple la condición anterior. Sin embargo, ésta es una característica imposible ya que para un memristor pasivo $R(x, i) > 0$ y $G(x, v) > 0$ ($R = M$, memrsitencia, G , memductancia) implicando que la potencia p es $p = vi = M(x, i)i^2 > 0$ y $p = iv = G(x, v)v^2 > 0$ para todo el tiempo t .

Por lo tanto, se concluye que los lazos de histéresis para los memristores, entendidos como dispositivos pasivos, están restringidos al primer y tercer cuadrante del plano i - v .

Otra característica importante de los dispositivos memristores es la propiedad de unicidad, y nos indica que conforme la frecuencia de la señal aplicada aumenta, el área dentro de cada parte del lazo i - v comprendida dentro de los cuadrantes I y III se deforma y se contrae continuamente. Para lo cual la gráfica tiende a colapsarse hasta formar una línea recta, o una función univaluada que atraviesa el origen. En otras palabras, a señales de altas frecuencias el memristor no es capaz de cambiar su estado. Esta característica debe cumplirse para todos los dispositivos memristores.

1.1.3.- Antecedentes del memristor.

Los primeros trabajos en los que se observó el fenómeno memristivo se presentaron varias décadas atrás [25-30], sin embargo, todavía no se tenía una noción de que dichos dispositivos pudieran ser clasificados como memristores, a pesar de que algunos fueron contemporáneos de la teoría del profesor Chua.

Se ha observado el efecto memristivo en diversos materiales como: SiO_2 [31], HfO_2 [32], ZrO_2 [33] Si- amorfo [34, 35], TiO_2 [36], Ta_2O_5 [37, 38], WO_3 [39], SnO_2 [40, 41], óxido de grafeno, GO [42] y otros más.

El presente trabajo se enfoca en la obtención de dispositivos memristivos en base a óxidos metálicos obtenidos por oxidación térmica, particularmente de titanio (Ti) y cobre (Cu).

El cobre, al ser un material abundante en la naturaleza y de costo relativamente bajo, es económicamente viable para la fabricación de dispositivos. Además, su oxidación se realiza a bajas temperaturas.

En el segundo capítulo se abordan los métodos de fabricación para cada material, detallando cada proceso.

En el tercer capítulo se describen las caracterizaciones realizadas tanto a las películas activas como a los dispositivos. Se presentan dispositivos preliminares basados en óxido de titanio y óxido de cobre.

Se analiza la respuesta eléctrica de estos dispositivos preliminares, ya que debe ser reproducible y adecuada para su implementación en circuitos eléctricos.

En el cuarto capítulo se presenta el ajuste de las mediciones experimentales con un modelo conocido.

El quinto capítulo contiene las conclusiones y el trabajo a futuro.

1.2.- Hipótesis.

El uso de óxidos metálicos como TiO_2 y CuO obtenidos por métodos sencillos de síntesis como la oxidación térmica puede derivar en la fabricación de arreglos de dispositivos memristores cuyas propiedades eléctricas sean reproducibles

1.2.1- Objetivo general y objetivos particulares.

El objetivo de este trabajo es:

- Fabricar arreglos matriciales de memristores, usando un modelo sencillo evaluar la reproducibilidad de sus dispositivos individuales y realizar un análisis de su funcionamiento .

Los objetivos particulares son:

- 1.- Depósito y caracterización de películas de óxido metálico para la construcción de las estructuras memristivas.
- 2.- Estudio de la reproducibilidad de su funcionamiento y su posible degradación.
- 3.- Estudio de los modelos existentes para el comportamiento eléctrico observado.
- 4.- Fabricación de matrices de estructuras memristivas en base al óxido previamente estudiado.
- 5. Análisis de las curvas experimentales obtenidas usando uno de los modelos estudiados.

1.3.- Óxido de titanio, propiedades y oxidación.

El óxido de titanio es uno de los óxidos más estudiados y cuyo comportamiento eléctrico ha sido relacionado con el fenómeno de la memristencia, por lo cual es de particular interés para la fabricación de dispositivos memristivos y en particular de los arreglos crossbar. Algunas de sus aplicaciones son en: catálisis [43], fotocátalisis [44-46], celdas solares [47], baterías [48], bactericidas [49], tratamiento de cáncer cerebral [50], redes neuronales celulares [51], aplicaciones analógicas programables [52], análisis de circuitos caóticos [53], entre otras.

El TiO_2 es un compuesto inorgánico que se puede encontrar en cuatro fases cristalinas básicas: Anatasa, Rutilo, Brookita y TiO_2 (B). Rutilo es la fase más estable a presión y temperatura ambiente en tamaños macroscópicos, mientras que Anatasa es más estable en tamaños nanoscópicos. Brookita es la forma más rara del TiO_2 y es difícil sintetizarla en forma pura. Finalmente, TiO_2 (B) es la fase menos conocida y su densidad es la menor de las cuatro [54].

Las fases Anatasa y Rutilo cuentan con una estructura tetragonal mientras que Brookita y TiO_2 (B) (TiO_2 Bronce) son ortorrómbica y monoclinica respectivamente. Las estructuras Anatasa y Rutilo se asocian a un bloque octaédrico de construcción TiO_6 con una configuración ligeramente distorsionada, siendo más distorsionada en Anatasa que en el Rutilo [54].

El TiO_2 es un óxido semiconductor con un ancho de banda amplio ya que su valor se encuentra entre 2-4 eV, un semiconductor con un ancho de banda convencional se encuentra entre 1-1.5eV. Para las diferentes fases tenemos: Rutilo que ha sido ampliamente estudiado y su ancho de banda se encuentra en 3.01eV(I)-3.37eV (D), Anatasa se ha reportado en 3.2eV(I)-3.53eV(D), Brookita no es tan conocido y se reporta con anchos de banda de 3.13eV(I)-3.56eV (D) y TiO_2 (B) 3.29eV (D), [55, 56], para las estructuras de bandas indirecta (I) y/o directa (D).

El índice de refracción es bastante elevado, $n = 2.6$, y su constante dieléctrica estática es $\epsilon = 173$. La conductividad eléctrica en dióxido de titanio puro alcanza un valor de $10^{-18} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ [57].

En el óxido TiO_2 volumétrico, Rutilo es una fase estable, mientras que la fase Anatasa es metaestable y fácilmente se transforma en Rutilo a altas temperaturas, como lo expusieron Wang et al. en su trabajo [58]. Wang demostró que un tratamiento térmico de nano partículas de Anatasa a 600 °C es más que suficiente para iniciar la producción de elementos estructurales de Rutilo, los cuales evolucionan a 800 °C.

En trabajos como el de Mindel et al. [59] se estudió la oxidación a temperatura ambiente. Algunos de los métodos de síntesis de TiO_2 comprenden la hidrólisis [60], sol-gel spin-coating [61-71], oxidación térmica [72-75], anodización [76], PECVD [77], etc.

1.3.1- Espesor vs temperatura.

Existen trabajos enfocados en relacionar la razón de crecimiento del óxido con la temperatura de oxidación y cómo ésta se asocia con las diferentes teorías de oxidación. En [78] Kucírek oxidó muestras de titanio dentro de un horno cilíndrico con un flujo controlado de oxígeno y aire a diferentes temperaturas. Sus resultados se muestran en la figura 1.2.

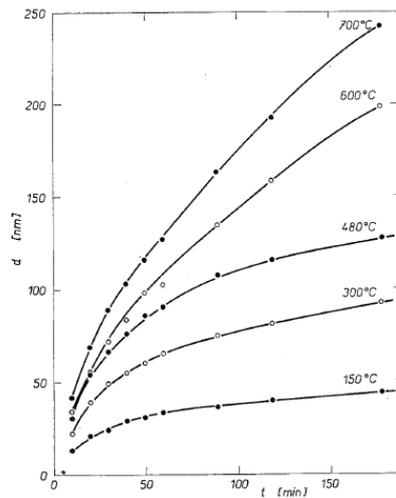


Figura 1.2.- Espesores del óxido de titanio a diferentes temperaturas en atmosfera de aire [78].

De la figura 1.2 se observa cómo aumenta el espesor del óxido a diferentes temperaturas de oxidación, se puede apreciar además que conforme la temperatura aumenta, el óxido crece más rápidamente en un tiempo de 175 minutos; para una temperatura de 150 °C el óxido crece casi en un 300%, mientras que a la temperatura de 700 °C aumenta casi un 500% su tamaño inicial, utilizando una atmósfera de aire.

La figura 1.3 muestra la razón de oxidación para bajas temperaturas, siendo mayor para la temperatura más alta. El modelo que describe este comportamiento es la ley logarítmica de oxidación, el ajuste de las curvas en los primeros minutos concuerda con lo descrito por el modelo.

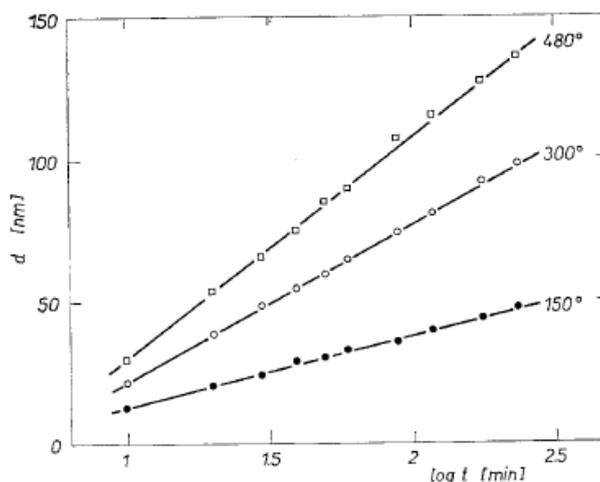


Figura 1.3.- Oxidación de titanio en aire a temperaturas de 150, 300 y 480 °C siguiendo la ley logarítmica [78].

Este modelo se caracteriza por un rápido crecimiento del óxido en los primeros instantes seguido de un decremento en la rapidez de oxidación hasta volverse casi nula. Dicha ley es seguida por casi todos los metales cuando son oxidados a bajas temperaturas y presiones. También ocurre en metales nobles a altas temperaturas. La ecuación de este comportamiento se expresa como: $X = k \log t$, en donde X, k y t corresponden al espesor promedio del óxido, la constante de oxidación logarítmica y el tiempo, respectivamente.

En la figura 1.4 del proceso vemos que, para temperaturas elevadas de 600 y 700 °C, el comportamiento del proceso de oxidación es descrito por la ley parabólica. También observamos la diferencia que existe en el espesor para la oxidación en oxígeno y en aire a la misma temperatura. Se aprecia que el espesor del óxido obtenido en una atmósfera de aire es mayor que el obtenido en una atmósfera de oxígeno.

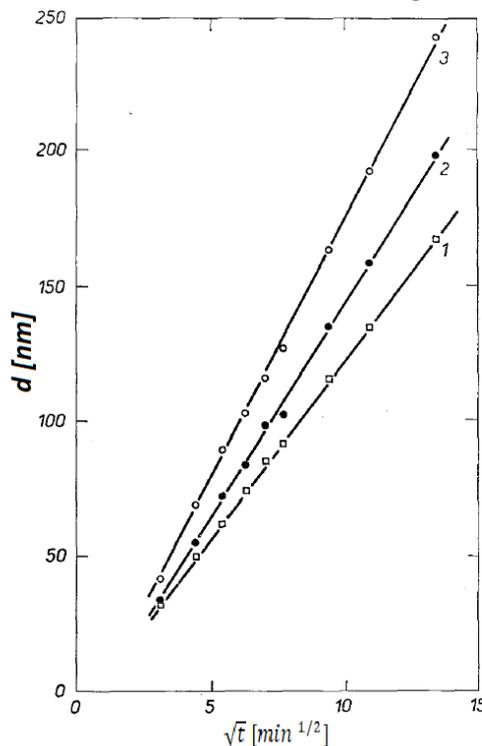


Figura 1.4.- Oxidación del titanio a temperaturas de 600 y 700 °C determinada por la ley parabólica, (1.- Oxidación en flujo de oxígeno a 600°C, 2.- Oxidación en aire a 600 °C, 3.- Oxidación en aire a 700 °C) [78].

El flujo de oxígeno utilizado es de $100 \text{ cm}^3/\text{min} = 0.0001 \text{ m}^3/\text{min} = 100 \text{ ml}/\text{min}$, inyectados a través de un filtro al interior del horno.

En la figura 1.5 se aprecia la dependencia de las constantes ópticas con el espesor del óxido. De la figura se puede ver que el coeficiente de extinción, k_1 , se mantiene constante conforme el espesor, d , aumenta, mientras que el índice de refracción, n_1 , disminuye al hacerse más gruesa la película de óxido. La longitud de onda utilizada para este análisis es de 589.3 nm.

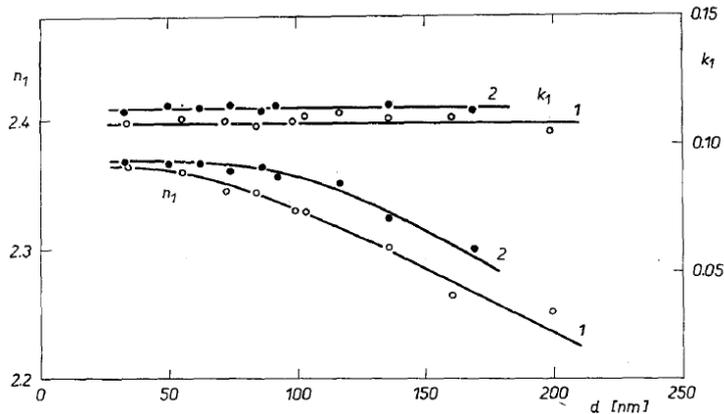


Figura 1.5.- Comparación de las dependencias del índice de refracción y el coeficiente de extinción de las películas de óxido, creciendo sobre titanio por oxidación térmica en aire (1) y en un flujo de oxígeno (2). Mediciones para longitudes de onda de 589.3 nm y temperatura de oxidación de 600 °C [78].

En general, a partir de las mediciones realizadas, Kucírek afirma que no es posible establecer cuáles procesos toman lugar durante la oxidación o bien por qué a ciertas temperaturas un proceso es el dominante de dicho fenómeno [78].

De acuerdo con lo observado por Kucírek y conforme a lo provisto en la literatura [79, 80], el óxido de titanio crece de acuerdo con la ley logarítmica a temperaturas de hasta 200 °C [79], incluso hasta 325 °C [80]. Los resultados experimentales en [78] determinaron que el crecimiento de las películas de titanio concuerda con la ley logarítmica inclusive a temperaturas de hasta 480 °C.

Los resultados a 480 °C se compararon con los de Menard [81]. Sin embargo, las curvas de oxidación se obtuvieron combinando las leyes parabólica y lineal [78].

La ley de oxidación parabólica se observó a altas temperaturas, cuyo caso se comparó con los trabajos de Andrejeva [79] y Sedláček [82].

Resumiendo, se tiene que la razón de oxidación del óxido a temperaturas entre 150-480 °C concuerda con la ley logarítmica, mientras que para temperaturas de 600 y 700 °C se

comporta de acuerdo con la ley parabólica. También es evidente que el óxido crece más rápido en una atmósfera de aire que en oxígeno puro.

1.4.- Antecedentes de memristores basados en óxido de titanio.

El dióxido de titanio TiO_2 ha sido uno de los óxidos más estudiados para la implementación de dispositivos memristores. Fue en el año 1968 que Argall [83] mostró que una película de dióxido de titanio era capaz de presentar un comportamiento memristivo, para ello utilizó láminas de titanio que fueron cortadas, pulidas y oxidadas por anodización en un electrolito, obteniendo películas delgadas de óxido amorfo de aproximadamente 100 nm. Posteriormente colocó contactos de aluminio, cobre, oro, titanio y bismuto por evaporación.

Argall fue capaz de observar el comportamiento memristivo (fig.1.6 a) así como la variación del lazo de histéresis con la frecuencia (fig.1.6 b). La resistencia a.c. (corriente alterna) o impedancia fue medida utilizando un puente de resistencias y capacitores en paralelo (similar al puente Wien), aplicando a la muestra una señal de voltaje de 10 mV r.m.s. No se brindan detalles específicos sobre la configuración del puente o la medición.

El valor de la resistencia inicial se mostró menos afectado con el incremento de la frecuencia a altas temperaturas (492°K).

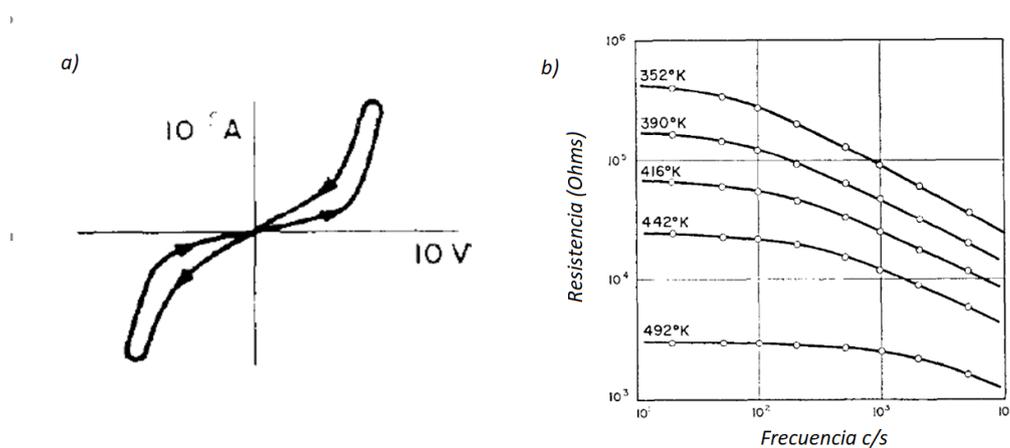


Figura 1.6.- (a) Comportamiento eléctrico del ciclo de conmutación de la película de TiO_2 a temperatura ambiente como se visualizó en la pantalla del osciloscopio; (b) dependencia de la resistencia a.c. con la frecuencia a diferentes temperaturas para el estado inicial [83].

Argall observó también la inestabilidad del comportamiento memristivo en los dispositivos fabricados. Para algunos dispositivos, las características eléctricas son reproducibles aún después de algunos cientos de ciclos de conmutación. Sin embargo, concluyó que no existía una explicación satisfactoria para el fenómeno de conmutación observado.

En 2005 Choi et al. [84] presentaron dispositivos basados en películas delgadas de TiO_2 crecidas por depósito de capas atómicas cuyo espesor ronda entre 20-57 nm, conteniendo microestructuras policristalinas con estructura cristalina Rutilo. La estructura consta de 3 capas, Pt/ TiO_2 /Ru.

La figura 1.7 muestra la curva típica de J vs V para un dispositivo medido después de un rompimiento suave (primera medición). La conmutación se presenta para ambas polaridades.

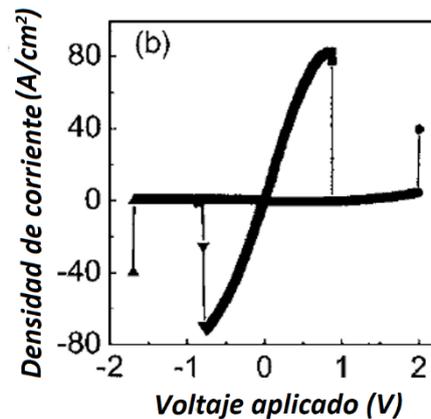


Figura 1.7.- Curva típica de densidad de corriente vs voltaje para una película de TiO_2 (57 nm) con electrodos de Pt polarizada positiva y negativamente [84].

El proceso de conmutación resistiva se relacionó a la formación y destrucción de filamentos conductivos durante la aplicación de voltaje. Posteriormente, al momento de volver al estado inicial, algunos de los filamentos formados permanecieron sin cambio. El estudio de la conmutación resistiva en áreas que no presentan filamentos conductores sugirió la presencia de generación de defectos puntuales, pero no se especificó el mecanismo de formación [84].

Posteriormente, el trabajo presentado por Jeong [85] en 2007 mostró un dispositivo con una estructura Pt/ TiO_2 (27nm) /Pt que exhibió una conmutación resistiva bipolar (fig.8 a). La capa activa fue depositada por pulverización catódica (sputtering reactivo). Para

que la conmutación resistiva se presentara, fue requerido un proceso de electroformación (aplicando 5V).

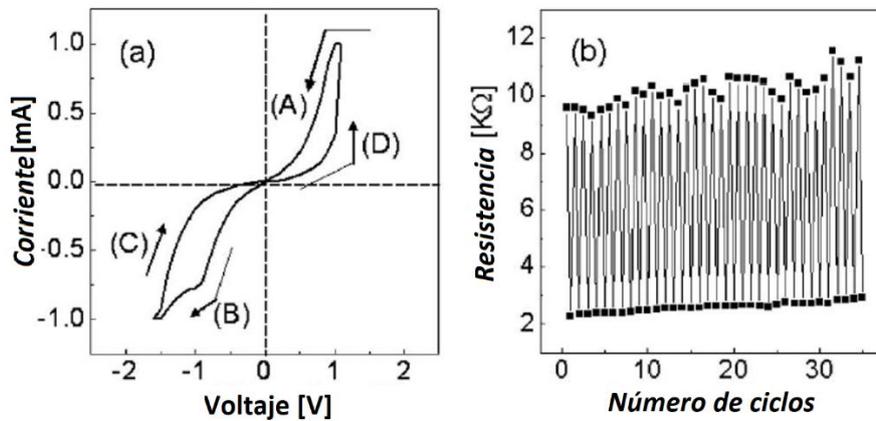


Figura 1.8.- (a) Curvas I-V de los dispositivos Pt/TiO₂/Pt con una corriente de compliancia de 1mA mostrando una conmutación asimétrica en modo BRS (conmutación bipolar), (b) resistencias en función del número de ciclos con un voltaje de lectura de 0.3V. [85].

Se concluyó que la conmutación bipolar radicaba en la polaridad del voltaje de electroformación, esto sugiere que la conmutación está relacionada a la polaridad. También se asoció el comportamiento del dispositivo con un modelo electroquímico Redox, que ocurre en la vecindad de la interfaz TiO₂ y el ánodo [85]. Se mostró la distribución de los valores de HRS y LRS (alta y baja resistencia de conmutación respectivamente) para unas decenas de ciclos como se muestra en la figura 1.8 (b).

El primer dispositivo denominado oficialmente como memristor fue presentado por la compañía HP [86] en 2008 y fue fabricado en base a TiO₂ con estructura Pt/TiO₂/Pt. La capa activa se compone de dos capas de TiO₂, una de ellas contiene vacancias de oxígeno TiO_{2-x} y la otra con una estequiometría más cercana a TiO₂. El espesor de la capa activa es de 40 nm.

El comportamiento eléctrico experimental se muestra en la figura 1.9.

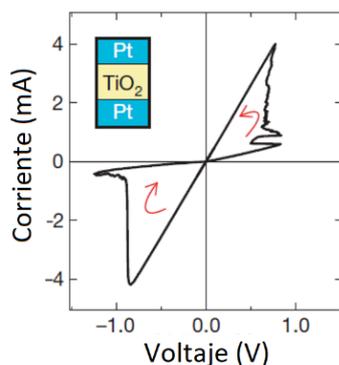


Figura 1.9.- Gráfica experimental I-V del dispositivo Pt/TiO_{2-x}/Pt, [86].

Para explicar el funcionamiento de dicho dispositivo, se propuso que existe un movimiento de vacancias de oxígeno a través de la capa activa, lo cual provoca un cambio en la resistencia interna del mismo, ya sea haciéndolo más resistivo o menos resistivo, dependiendo de la polaridad del voltaje aplicado.

Posteriormente en ese mismo año 2008, HP comenzó con la fabricación de los primeros arreglos de dispositivos en forma matricial [36, 86] ver figura 1.10.

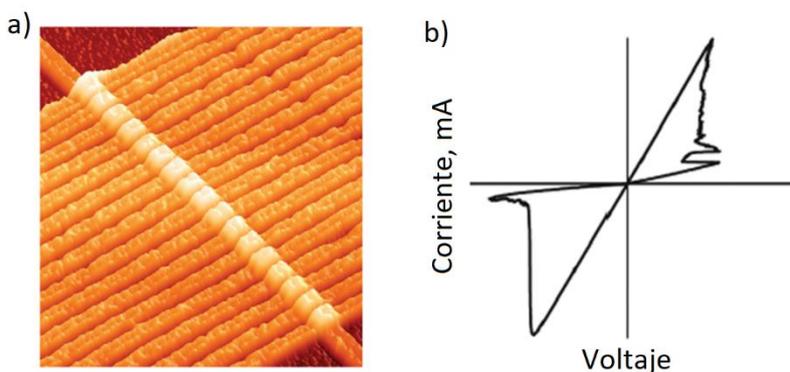


Figura 1.10.- (a) Arquitectura crossbar: estructura de varios memristores, se muestra una imagen de microscopía de túnel, que permitirá memorias de computadora, densas y estables, (b) gráfica experimental I-V, [86].

En la figura 1.10 (a) se observa la estructura presentada por HP, básicamente la estructura tiene la misma configuración, sin embargo, esta cuenta con un arreglo de varios contactos superiores (TE).

Los contactos superiores se encuentran de manera perpendicular al inferior, sobre la capa activa; de esta forma en cada intersección se tiene un dispositivo memristor. En la fig.1.10 (b) se observa el comportamiento eléctrico típico de los dispositivos. Como ya

se mencionó anteriormente, el comportamiento eléctrico de dichos dispositivos es debido al fenómeno de arrastre de vacancias de oxígeno en el interior de la capa activa, según los autores. En 2009, Gergel et al. [87] presentaron dispositivos memristivos flexibles, con una estructura Al/TiO₂(60 nm)/Al (fig.1.11). El método utilizado para el depósito de la capa activa fue spin-on sol-gel a temperatura ambiente sin usar un recocido para el secado de la película. Depositando una solución de isopropóxido de titanio sobre el sustrato plástico flexible, y dejando reposar en atmósfera de aire para que se hidrolizara, se formó una capa amorfa de TiO₂ (60 nm). Los contactos metálicos de Al (80 nm) fueron depositados previa y posteriormente al depósito de la película de TiO₂ por evaporación mediante el uso de mascarillas formando así la estructura crossbar (fig. 1.11 a).

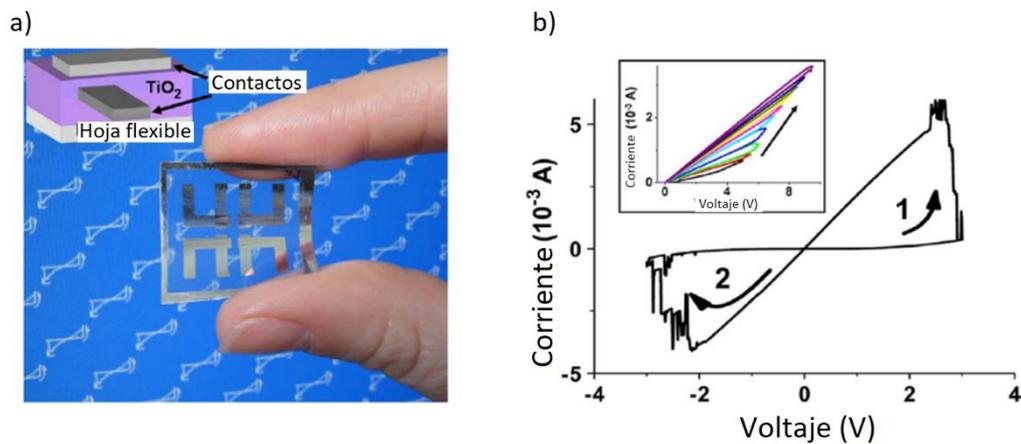


Figura 1.11.- (a) Hoja de polímero flexible grabada con cuatro dispositivos de memoria no volátil de TiO₂ regrabables, fabricados por sol gel con contactos de aluminio formando una estructura crossbar. El recuadro es una representación de una vista lateral de la estructura de un dispositivo, (b) curva I-V típica de los dispositivos [87].

Los dispositivos presentaron un comportamiento eléctrico (fig.1.11 b) que concuerda con los dispositivos memristivos reportados. Gergel et al. reportaron que 84% de los dispositivos que fabricaron presentaron conmutación resistiva. Se menciona también que su período de retención de memoria es de aproximadamente 14 días.

La explicación a detalle del funcionamiento no se presenta en dicho trabajo, simplemente se menciona que el comportamiento exhibido puede ser atribuido al desplazamiento de vacancias, como ya se ha mencionado en otros trabajos o que también puede ser debida a la formación de filamentos.

En el año 2010, Xia et al. [88] presentaron un arreglo cross-point auto alineado fabricado con litografía de nano impresión (NIL) de un paso, que permitió grabar los electrodos del fondo, la capa activa y el electrodo superior. La finalidad de este método fue evitar la contaminación en la interfase y mejorar el control químico.

La estructura del arreglo se muestra en la figura 1.12 (a). En la fig. 1.12 (b) se muestra un lazo típico de un dispositivo memristivo. La capa activa cuenta con un espesor de 13 nm, contactos superiores de Pt (12.5 nm) y contactos inferiores Ti/Pt de 3.5 nm/9 nm respectivamente.

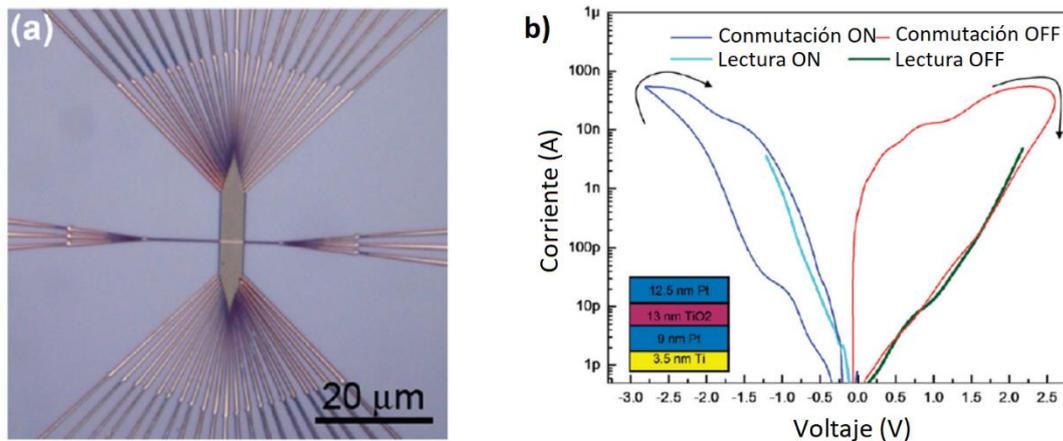


Figura 1.12.- Imágenes acerca de un arreglo de memristores 1 x 21 fabricados usando NIL de un paso. (a) Imagen de microscopio óptico. Los abanicos de tres micro alambres horizontales están conectados a un solo nano alambre. (b) Comportamiento típico de los dispositivos fabricados usando NIL [88].

Reportaron resultados satisfactorios; sin embargo, su proceso de fabricación es complejo, se observó que, condiciones como el ángulo de depósito del electrodo superior, afectan el desempeño eléctrico de los dispositivos, debido a la rugosidad de las capas activas, lo cual es un factor que no ha sido considerado en los procesos de fotolitografía actuales. Xia et al. notaron que el porcentaje de dispositivos funcionales paso de 23.8% a 95.2% tras cambiar el ángulo de depósito del electrodo superior de 20° a 30°, lo cual es una mejora drástica variando un paso en el proceso de fabricación.

El trabajo de Pi et al. [89] presentado en 2013, mostró estructuras cross-point Pt/TiO₂/Pt fabricadas mediante decapado químico y litografía de nano impresión (NIL). Variando el área de los dispositivos (8x8, 17x17, 25x25, 50x50 nm²) (fig.1.13 d) probaron que es

posible incrementar la densidad de empaquetamiento de dispositivos, disminuir el consumo de potencia y mejorar la uniformidad en el desempeño de los dispositivos.

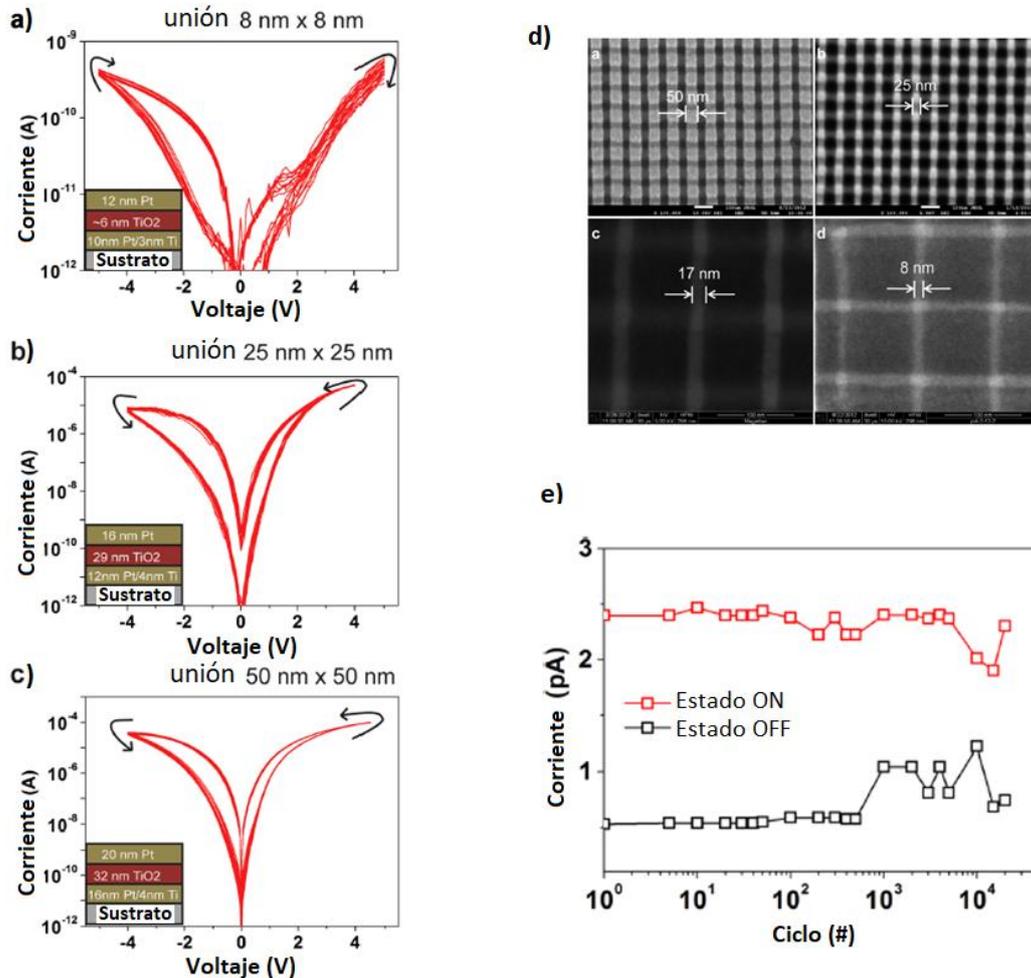


Figura 1.13.- Curvas I-V típicas de los dispositivos para áreas de a) 8x8 nm, b) 25x25 nm y c) 50x50 nm, d) imágenes SEM de los dispositivos para diferentes áreas, e) prueba de durabilidad para dispositivos con un área de 8nm x 8nm, mostrando 20 000 ciclos de operación [89].

Se demostró que los arreglos de dispositivos con dimensión lateral de 8 nm mostraron mejor una uniformidad en su conmutación eléctrica comparados con los arreglos de 25 y 50 nm. Se piensa que dicha mejoría en la uniformidad es debida a la disminución del área de unión que limita la localización y las dimensiones de los filamentos conductores.

Dichos dispositivos (área lateral de 8 nm) presentaron una conmutación rápida con pulsos de 10 ns y una funcionalidad de más de 20 000 ciclos de trabajo (fig.1.13 e). La

corriente de programación fue del orden de pico amperes (600 pA) y su consumo de potencia fue de apenas unos 3 nano watts, menor que en los otros dispositivos de dimensiones mayores. El tiempo de retención de los dispositivos fue de más de 8 horas. Estas características están enfocadas en el almacenamiento de datos y la computación.

Trabajos más recientes implementan una combinación de óxidos metálicos para la fabricación de la capa activa, como el presentado por Chou et al. en 2015 [90]. Se muestra un arreglo crossbar 6x6 RRAM con una estructura que combina TaO_x y TiO₂. Las estructuras del arreglo crossbar están conformadas como Ta/TaO_x/TiO₂/Ti (figura 1.14).

Para la fabricación de la estructura utilizaron tres diferentes mascarillas. Los contactos inferiores BE se depositaron mediante pulverización catódica de una película de Ti (100 nm) a través de una mascarilla que definió líneas de 200 μm. La capa activa se depositó a través la segunda mascarilla mediante pulverización catódica (sputtering) de dos películas, la primera de TiO₂ (60 nm) seguida de una película de TaO_x (20 nm), los contactos superiores TE se depositaron mediante sputtering de una película de Ta (100 nm) a través de una mascarilla que definió los contactos de manera perpendicular.

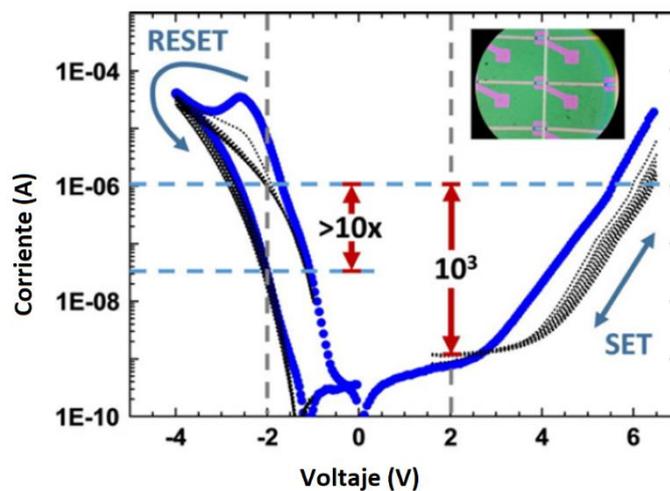


Figura 1.14.- Lazos típicos I-V de un dispositivo Ta/TaO_x/TiO₂/Ti. Se muestra el primer ciclo (azul) así como los subsiguientes (negro), el recuadro muestra una imagen con microscopio óptico de la superficie del arreglo [90].

Los dispositivos presentaron una conmutación resistiva bipolar (figura 1.14) y no requieren un ciclo de electroformación (la aplicación única de voltaje o corriente elevados que producen un cambio en la conductividad electrónica, habilitando la conmutación electrónica). El porcentaje de dispositivos funcionales fue de

aproximadamente 70% midiendo 100 ciclos por dispositivo. Su retención de memoria se considera estable durante las mediciones que duraron 4.5 horas.

Kim et al. [91] presentaron un arreglo crossbar de 64x64 dispositivos con una estructura bastante compleja, TiN/Al/Ti/TiO_{2-x}/Al₂O₃/TiN/Al/Ti/SiO₂/Si figura 1.15 (a). Los contactos inferiores Ti (10 nm) / Al (70 nm) / TiN (45 nm) y superiores Ti (15 nm) / Al (90 nm) / TiN (80 nm) se depositaron sobre una oblea de Si con SiO₂ (200 nm) por medio de pulverización catódica (sputtering reactivo). Las capas activas Al₂O₃ (1.5 nm) / TiO_{2-x} (30 nm) fueron depositadas por depósito de capas atómicas y sputtering reactivo respectivamente.

Los contactos fueron definidos y grabados por medio de fotolitografía uv. Las partes de la capa activa que sobresalían del arreglo fueron decapadas con plasma de CHF₃ para suprimir las corrientes de fuga línea a línea. Se formaron terminales (pads) de Ti y Au para contactar con el arreglo una vez empaquetado. Un recocido final se llevó a cabo para completar la fabricación y ajustar el perfil de vacancias de oxígeno. El objetivo de dicho trabajo fue lograr que la mayoría de los dispositivos funcionaran, lo cual lograron en un 99%.

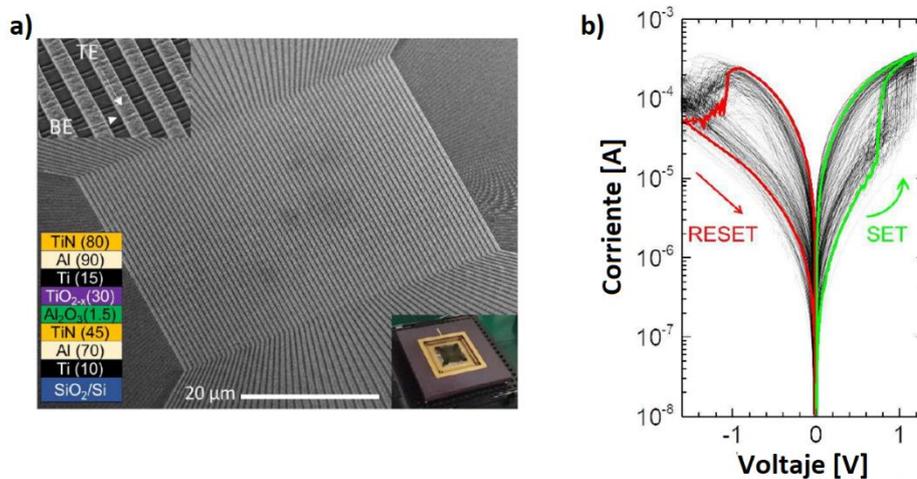


Figura 1.15.- (a) Imagen SEM del arreglo crossbar 64x64, (b.) lazos I-V típicos de los 36 dispositivos localizados en el centro del arreglo crossbar [91].

El comportamiento memristivo se puede visualizar en la figura 1.15 (b) en donde se visualizan los lazos para 36 dispositivos localizados al centro del arreglo crossbar, las líneas en verde y rojo muestran los lazos para un dispositivo determinado. La finalidad es que estos dispositivos puedan ser usados en aplicaciones prácticas de computación neuromórfica.

Como se ha observado, la fabricación de dispositivos crossbar ha avanzado rápidamente desde que el primer memristor fue presentado. Diversos métodos y técnicas han sido utilizadas, así como también se han explorado una variedad de óxidos metálicos y sus posibles combinaciones, y el reto actual es optimizar y simplificar dichos métodos para la implementación de dispositivos eficientes y prácticos.

En algunos trabajos ha sido posible observar un comportamiento memristivo prometedor, pero no se ha realizado un análisis profundo y detallado de la reproducibilidad de dichos dispositivos, lo cual es deseable si se planea implementar dichos dispositivos en aplicaciones prácticas. Algunos trabajos como los de Jeong [85], Chou [90] y Argall [83] reportan unas decenas y cientos de ciclos de trabajo en sus dispositivos. Incluso en el trabajo de Pi et al. [89] se ha mostrado un impresionante número, de aproximadamente más de 20 000 ciclos de trabajo. Los espesores de las capas activas se encuentran por debajo de los 100 nm, siendo 6 nm el espesor con los mejores resultados, correspondiente al trabajo de Pi [89]. Los porcentajes de dispositivos funcionando han alcanzado el ~99 % [91]. En el trabajo de Xia [88] se demostró que no solo el espesor de la capa activa es importante, sino también la rugosidad de dicha capa y más específicamente el ángulo de depósito del electrodo superior, puede mejorar el porcentaje de dispositivos funcionales. El margen de retención de memoria varía desde 4.5 horas hasta 14 días.

Finalmente cabe mencionar que, dependiendo de la tecnología de fabricación, es posible lograr que casi el 100% de los dispositivos funcionen correctamente, reproduciendo sus características eléctricas entre sí.

1.5.- Óxido de cobre, propiedades y oxidación.

El óxido de cobre cuenta con dos fases principales, Cu_2O y CuO , la primera tiene una estructura cúbica mientras que la segunda es monoclinica.

La red de Cu_2O (óxido cuproso) puede visualizarse como un arreglo de dos subredes, una subred fcc de cationes de cobre y una subred bcc de aniones de oxígeno. Los átomos de oxígeno ocupan posiciones tetraédricas intersticiales relativas a la subred del cobre, de manera que el oxígeno está tetraédricamente coordinado por el cobre, mientras que el cobre está linealmente coordinado por dos oxígenos vecinos [92]. El óxido

cúprico o CuO cuenta con una estructura monoclinica y sus átomos de cobre están coordinados por cuatro átomos de oxígeno en una configuración cuadrangular plana.

El ancho de banda del Cu₂O es de 2.17 eV mientras que para CuO es 1.2 eV [93].

Las estructuras cristalinas de dichos óxidos poseen una cantidad determinada de defectos puntuales a cierta temperatura, estos pueden ser constitucionales y/o térmicos, los primeros se deben a la no estequiometría, mientras que los segundos son causados por el desorden inducido por la temperatura. La desviación en las concentraciones de los defectos en equilibrio se debe a los cambios repentinos de temperatura, deformaciones mecánicas, irradiación o dopaje químico. Todos esos defectos puntuales en equilibrio y no equilibrio tienen una influencia importante en las propiedades físicas del compuesto [94]. Cu₂O es deficiente en metal, por lo tanto, tipo-p, un semiconductor extrínseco cuyas propiedades son consistentes con un modelo estructural basado en la presencia de vacancias catiónicas, ya que los defectos iónicos predominan a una temperatura suficientemente alta. Algunos estudios sugieren que los defectos atómicos predominantes son las vacancias de cobre neutras.

En el trabajo de Park y Natesan [95] se mostraron los procesos de oxidación de láminas de cobre a diferentes temperaturas en un rango de 350 hasta 1000 °C.

La formación de microestructuras y fracturas superficiales en las regiones (scales) crecidas térmicamente, y la dependencia con la temperatura de la razón de oxidación conducen a tres diferentes mecanismos de oxidación. Estos procesos son: difusión en el volumen (bulk diffusion), difusión en las fronteras de grano y control superficial con crecimiento de estructuras filamentosas (whisker growth) [95].

De forma general clasificamos la oxidación térmica en: temperaturas bajas, intermedias y altas.

- A bajas temperaturas, el proceso de formación de filamentos (whiskers) en la superficie ocurre a una velocidad limitada.
- A temperaturas intermedias, se forman pequeños filamentos (whiskers) en la superficie del óxido debido al transporte en las fronteras de grano o a los procesos de corto circuito.

El proceso de crecimiento de filamentos o nano alambres de CuO a temperaturas en un rango entre $\sim 400-600$ °C, ocurre vía difusión de corto circuito (fig.1.16). Esto quiere decir que los iones de Cu se difunden a través de la capa de Cu_2O hasta la capa de CuO a lo largo de las fronteras de grano hasta llegar a la punta del filamento en donde ocurre una subsecuente oxidación y crecimiento [96].

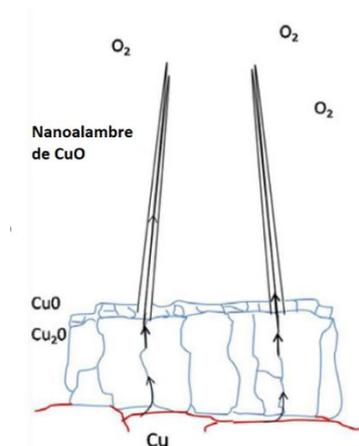


Figura 1.16.- Esquema del modelo de crecimiento de nano alambres de CuO por difusión en las fronteras de grano [96].

-A altas temperaturas de oxidación, se presentan tamaños de grano grandes, lo cual implica que la cinética involucra una difusión volumétrica. También existe formación de regiones de múltiples fases (Cu_2O y CuO)

La oxidación de Cu a bajas temperaturas ha sido estudiada por Wieder y Czanderna [97]. En su trabajo se muestra que se obtiene una estequiometría $\text{CuO}_{0.67}$ a temperaturas bajas de hasta 350 °C, básicamente es una estructura de Cu_2O con defectos.

Tras una serie de experimentos, Weider mostró las diferentes regiones en el proceso de oxidación, las cuales dividió en 5 para el rango mostrado en la figura 1.17.

En la región 1) se tiene el crecimiento de un óxido amorfo. En las regiones 2) y 4) se presenta un crecimiento con una razón limitada, las principales características son la pendiente y la disminución de ésta conforme aumenta el espesor de la película. La región 5) corresponde al óxido cúprico CuO , mientras que en la región 3) se presenta una composición constante de $\text{CuO}_{0.67}$, esta composición puede ser alcanzada por oxidación directa o progresiva y primero es obtenida a una temperatura que depende del espesor de la película. La composición $\text{CuO}_{0.67}$ se puede obtener con películas cuyo

espesor varía, y no es resultado de las interacciones del sustrato ni de anomalías en la superficie evaporada.

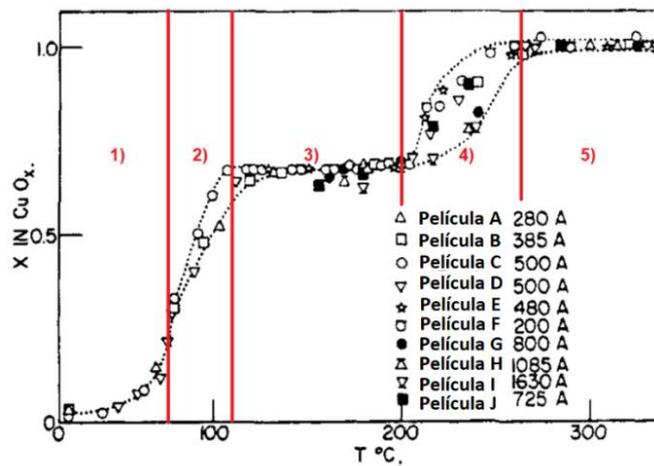


Figura 1.17.- Grado de oxidación de Cu vs temperatura en una atmósfera de oxígeno a 100 Torr para varios espesores de películas. Región 1 ($<70^\circ\text{C}$), 2 ($70-110^\circ\text{C}$), 3 ($110-200^\circ\text{C}$), 4 ($200-270^\circ\text{C}$) y 5 ($270-330^\circ\text{C}$) [97].

La oxidación del cobre a bajas temperaturas inicialmente ocurre de manera rápida y después se vuelve lenta en un período relativamente corto, se forma una película protectora de óxido estable con espesores entre 1 a 10 nanómetros. Su razón de oxidación se vuelve insensible a la temperatura y la presión del oxígeno [98]. Estudios como el de Bardeen et al. [99] muestran que, durante la oxidación de capas de óxido cuproso, Cu_2O , son los iones de cobre los que se difunden y no los de oxígeno. La transferencia de los iones metálicos ocurre por la formación de sitios de vacancias de cationes en la interfaz óxido-oxígeno, seguidas por su difusión en la interfaz metal-óxido. Cabrera y Mott [100] postularon que en la interfaz metal-oxígeno adsorbido se establece un campo eléctrico muy fuerte y obliga a los iones metálicos a moverse a través de la capa de óxido a la zona de reacción sin requerir mucha energía cinética; esto corrobora lo dicho por Bardeen.

Existen también otros factores que afectan la reactividad de la superficie metálica al momento de formarse una película de óxido protector en una superficie metálica. Primero, la actividad química de la superficie metálica depende del espaciamiento y la geometría de los átomos superficiales, segundo, las propiedades mecánicas como la permeabilidad y la cohesión de la película delgada formada en las primeras etapas del crecimiento son influenciadas por el metal que se encuentra debajo de dicha capa, así

como también el mecanismo por el cual la red metálica superficial se transforma en una red de óxido bien ordenado.

Rhodin et al. [101] señalaron que la razón de oxidación y el espesor de la película limitante de óxido son mayores para una cara cúbica, menores para una cara octaédrica y con valores intermedios para una cara romboédrica. Encontraron que los valores en el espesor de la capa de óxido limitador calculados y los medidos concuerdan, sin embargo, existe una ligera diferencia atribuida a la uniformidad de las superficies y la rugosidad superficial. También mencionan que las caras con orientación (100) tienden a sufrir una máxima oxidación y la cara (111) sufre una menor oxidación a bajas temperaturas.

Otro factor por considerar es la anisotropía de la razón de oxidación, se deben tener en cuenta las propiedades mecánicas de la película de óxido en la medida que éstas afectan la continuidad de la película y su tendencia a adherirse al metal que lo sostiene.

Frank y Van der Merwe [102] presentaron un modelo en el cual el grado de desacople de red puede ser definido en términos de las dislocaciones superficiales. Cuando el desacople excede un valor crítico, las tensiones desarrolladas durante el engrosamiento del óxido ya no están en balance por las fuerzas involucradas del sustrato. El desacople teórico crítico lineal a bajas temperaturas se calculó de aproximadamente 14% mientras que el valor real correspondiente al desacople lineal para la interfaz óxido cuproso-cobre es aproximadamente del 18%. Se espera un crecimiento pseudomórfico al cumplirse la condición del desacople crítico en el sistema óxido cuproso-cobre. Sin embargo, conforme la película de óxido va creciendo, ocurre una transición de una estructura pseudomórfica a una estructura de óxido que, aunque pudiera estar altamente orientada, tendrá los parámetros de red en equilibrio de un óxido volumétrico. El desacople crítico y la densidad de dislocaciones superficiales variarán de manera dependiente con la relación estructural entre los óxidos y el metal para sus diferentes caras. No es improbable que exista una tendencia a formarse óxidos pseudomórficos sobre los metales y que ésta sea más favorable en las caras octaédricas que para las caras cúbicas, incluso aunque estas sean películas muy delgadas cuya naturaleza es formar una capa protectora de la película de óxido. Todas estas aproximaciones concuerdan con las hipótesis de Cabrera y Mott [100].

A temperaturas intermedias por debajo de 750 °C, se forman estructuras de tipo filamento (whisker) en la superficie del óxido (fig. 1.16). La formación de estas estructuras es consecuencia de diversos mecanismos como el transporte de vapor químico, condensación/evaporación y difusión de corto circuito en el centro de los filamentos [96,103].

El proceso de oxidación volumétrico del cobre de forma general comienza con un incremento del peso inicial, indicando que el metal Cu se está transformando en óxido Cu_2O , posteriormente el óxido Cu_2O se transforma en CuO , pudiendo llegar a ser un proceso largo [95].

A altas temperaturas ($\sim 1000^\circ\text{C}$) cuando la reacción comienza y con una presión parcial de oxígeno por debajo de la presión de disociación del CuO , comienza a formarse una región de Cu_2O puro. En este caso el gradiente de concentración de los defectos de red en dicha región aumenta, así como también la razón de crecimiento aumenta conforme la presión parcial del oxígeno aumenta.

Sin embargo, a una presión por arriba de la presión de disociación, comienza a formarse una capa delgada de CuO sobre dicha región (Cu_2O) y el gradiente de concentración de defectos en la capa de Cu_2O ya no dependerá más de la presión de oxígeno externa ya que la concentración de defectos en dicha interfaz ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$) estará determinada por la presión de disociación de CuO , que es constante a una temperatura determinada.

Consecuentemente, un incremento en la presión de oxígeno solo afectará al gradiente de concentración de defectos de red en la capa de CuO pero no tendrá influencia sobre la reacción, porque dicha razón dependerá solo de la razón de crecimiento de la capa de Cu_2O .

Diversos estudios experimentales relacionados con la adsorción del oxígeno en cobre se han realizado con el objetivo de entender las estructuras superficiales que se forman y los estados iniciales de oxidación, así como la cinética en el proceso de oxidación. Los estados iniciales de oxidación involucran la oxidación superficial [104-111].

La orientación en la superficie metálica influye en el crecimiento de la capa de óxido, en algunos casos se requiere de una mayor energía para la formación del óxido debido al desorden superficial. En nuestro caso se tiene una situación mucho más compleja, dado que nuestro sustrato a oxidar es realmente policristalino.

1.6.- Antecedentes de memristores basados en óxido de cobre.

Si bien el efecto de conmutación resistiva biestable en el Cu_2O fue reportado en los años 70s por Cook [112] y Zarabi [113], pero no fue hasta la actualidad que se asoció el fenómeno de la conmutación resistiva con la memristencia, tal como ocurrió para el óxido de titanio. Dichos trabajos intentaron explicar la conmutación resistiva con la teoría filamentosa. Cook propuso un modelo en el que se asume que la conmutación resistiva es debida a filamentos y que la transición ocurre solo cuando los filamentos se han calentado a una temperatura crítica debida a una corriente suficientemente alta que provoca cambios estructurales reversibles y/o de composición.

Algunos investigadores como Yang y Rhee [114] observaron que al variar el material del electrodo de fondo (BE, bottom electrode) en estructuras Pt(100 nm)/ Cu_2O /BE afectaba la conmutación resistiva. Para ello probaron diferentes materiales como Pt (5.35 eV), TiN (4.68 eV), TaN (4.61 eV), SRO (óxido de estroncio rutenio) (4.58 eV), Cu (4.35 eV), Al (4.25 eV), Ru (4.6 eV) y Ti (3.9 eV). La capa activa y los electrodos fueron depositados por pulverización catódica.

Debido a que las funciones de trabajo de los semiconductores tipo p Cu_2O (4.84eV) [113, 114] y CuO (5.32eV) [115] son mayores que la del metal Cu (4.35) [114, 115] se forma una barrera que bloquea los huecos en la interfaz. Algunos autores sugieren que la función de trabajo de Cu es (5.10 eV) [115] por lo cual esta aseveración no es correcta para el caso de Cu_2O , pero sí para el caso de CuO , cuya función de trabajo es (5.32 eV).

De la figura 1.18, para el caso de los metales SRO, TaN, TiN y Pt se formó un contacto óhmico y las características de conmutación resistiva fueron observadas, es decir se observan los lazos de histéresis típicos, es decir el estado de alta y baja resistencia para cada caso.

Con Ti, Al, Cu y Ru no se observó la conmutación resistiva. Para TiN, TaN, SRO y Ru se formó una ligera barrera Schottky mientras que, con Ti, Al y Cu esta barrera Schottky es muy alta. Nota: los resultados para Ti no se muestran en la gráfica, sin embargo, fueron medidos y calculados experimentalmente en dicho trabajo.

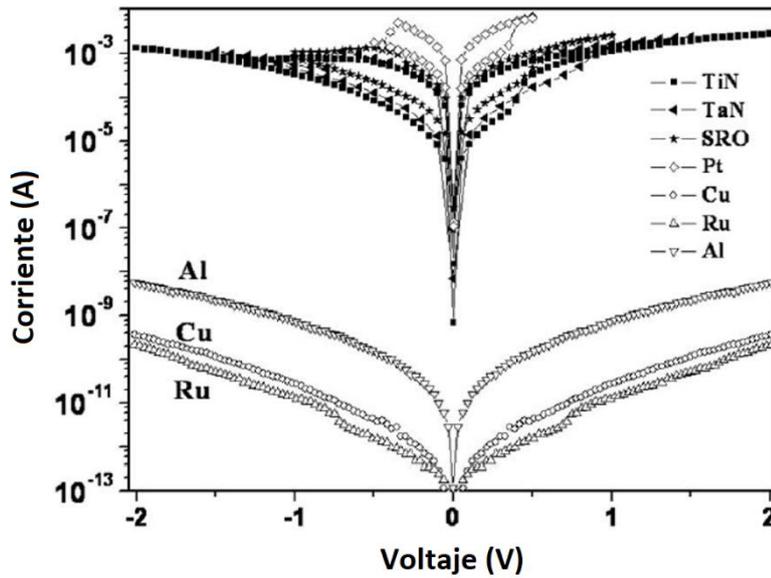


Figura 1.18.- Características de conmutación resistiva de la estructura Pt/Cu₂O/BE para diferentes electrodos de fondo [114].

Yang y Rhee concluyen que es necesario un contacto óhmico o ligeramente Schottky para inducir un campo eléctrico efectivo que induzca la conmutación resistiva en las películas de Cu₂O.

Lee et al. [116] observaron el fenómeno de conmutación resistiva en estructuras basadas en óxido de cobre dopadas con MoO_x. La estructura fabricada es la siguiente: Pt/Cu dopado MoO_x/Cu. Se depositó una película de Cu dopada con MoO_x de (400 nm) por medio de pulverización catódica a una temperatura de 500 °C sobre un sustrato de Cu, el cual fue utilizado como electrodo de fondo. El blanco utilizado es de Cu dopado con 5% de MoO₃. Los electrodos superiores, TE, utilizados fueron de Pt. El comportamiento de histéresis se observa en la figura 1.19.

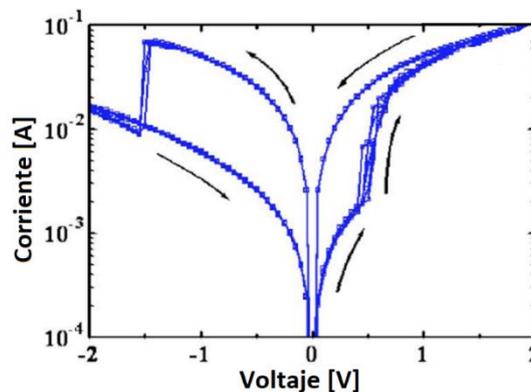


Figura 1.19.- Curva característica I-V del dispositivo Pt/Cu: MoO_x/Cu [116].

La reproducibilidad en cuanto a la conmutación resistiva fue de alrededor de 10^6 ciclos aplicando pulsos de voltaje de hasta 2V por 1 μ s. La retención de los estados fue de 25 horas medida a temperatura ambiente y a 85 °C. Se concluyó que el comportamiento de conmutación resistiva está relacionado fuertemente con la formación y ruptura de múltiples filamentos. También se observó que no hay una dependencia significativa con la temperatura.

Kang et al. [117] en 2010 presentaron películas de Cu_2O (~190 nm) obtenidas electroquímicamente asistidas por un agente quelante (chelate-assisted electrochemical growth). Un proceso de recocido térmico rápido (RTA) a 200 °C por 10 minutos fue realizado a las estructuras para que presentaran la conmutación resistiva.

Se concluyó que el comportamiento de conmutación resistiva (fig. 1.20) fue originado por los filamentos conductores altamente localizados en las fronteras de grano.

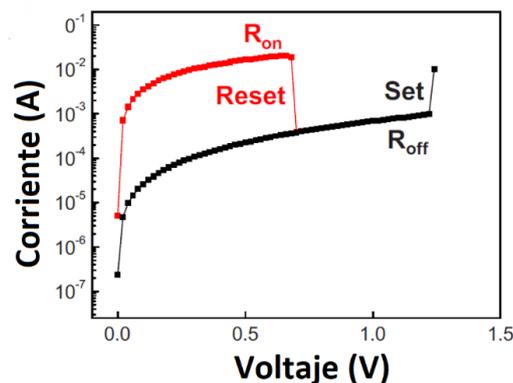


Figura 1.20.- Curva I-V de películas de Cu_2O con tratamiento térmico rápido (RTA) exhibiendo conmutación resistiva [117].

El tratamiento térmico generó cambios microestructurales, cristalizó las estructuras amorfas locales en arreglos de granos monocristalinos y por lo tanto en filamentos localizados dentro de las fronteras de grano.

Z. Fhan et al. en el año 2012 [118] mostraron el comportamiento memristivo en nanoalambres. Fhan utilizó láminas de cobre que oxidó térmicamente en un horno a 500 °C durante 2 horas, obteniendo nanoalambres de CuO puro. Se utilizaron procesos de formación para habilitar la conmutación resistiva en cada nanoalambre, utilizando un haz de electrones aplicado por medio del microscopio de transmisión electrónica TEM. Este proceso desoxidó un segmento del CuO en una fase metálica CuO_{1-x} , agregando vacancias de oxígeno.

En la figura 1.21 se puede observar la estructura compuesta de las dos capas, CuO/CuO_{1-x}. También podemos observar el comportamiento eléctrico típico de dicho dispositivo.

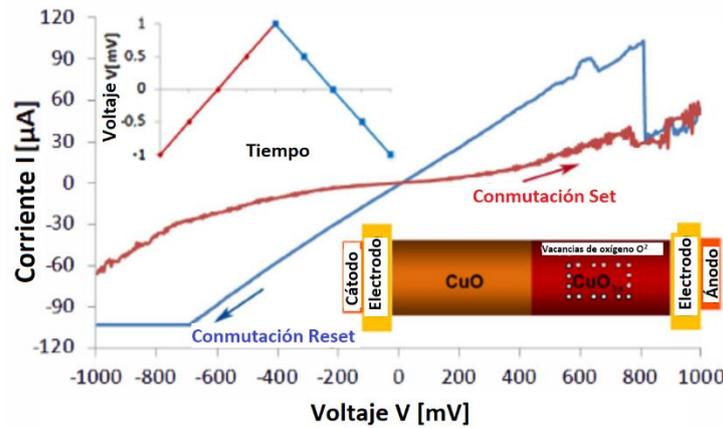


Figura 1.21.- Comportamiento eléctrico típico de un nanoalambre memristor basado en CuO. El dispositivo se muestra compuesto de dos capas CuO/CuO_{1-x} [118].

La conmutación resistiva se atribuyó al movimiento de vacancias de oxígeno y fue cuantificada mediante estudios EELS (electron energy-loss spectroscopy). El haz de electrones contribuyó a la formación de un segmento tridimensional de vacancias CuO_{1-x}. Dicha sección actúa como un reservorio de vacancias para el proceso de conmutación. La asimetría en el comportamiento eléctrico puede ser causada por la distribución asimétrica de cationes.

En 2016 Huang et al. [119] presentaron dos estructuras basadas en CuO y ZnO: Pt/CuO/ZnO/Pt y Ag/CuO/ZnO/Pt. Las capas de ZnO (60 nm) y CuO (60 nm) fueron depositadas por pulverización catódica sobre substratos Pt/Ti/SiO₂/Si. Los contactos de Ag y Pt fueron depositados sobre la capa activa.

La figura 1.22 muestra los lazos de histéresis para las diferentes estructuras medidas durante 100 ciclos consecutivos. El cambio en la resistencia es debido a la formación de filamentos conductores en la heteroestructura de óxido. No se requirió un proceso de electroformación en ninguno de los dos casos.

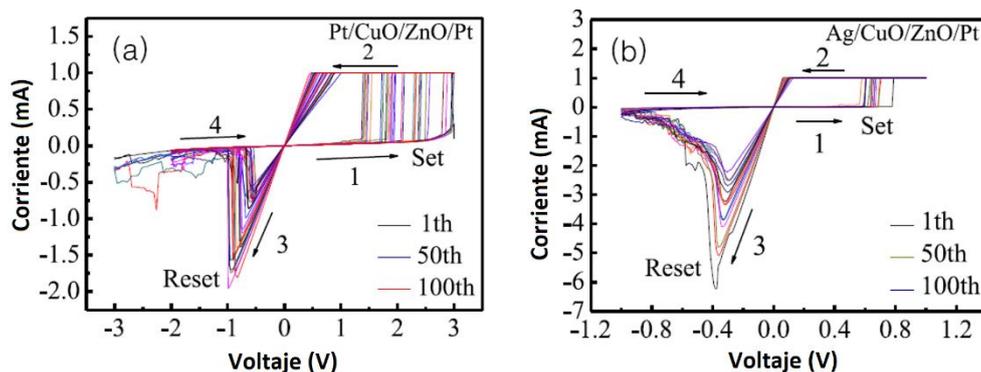


Figura 1.22.- Curvas típicas I-V para las estructuras a) Pt/CuO/ZnO/Pt y b) Ag/CuO/ZnO/Pt medidas durante 100 ciclos consecutivos [119].

Los mecanismos de transporte físico se explican de la siguiente forma. Para la estructura Pt/CuO/ZnO/Pt, las vacancias de oxígeno (cargados positivamente) están presentes naturalmente en la capa ZnO. Al aplicar una polarización positiva en el electrodo superior, Pt, los iones de oxígeno cargados negativamente se desplazan a la capa de CuO, de manera que las vacancias de oxígeno en ZnO incrementan y forman un filamento que activa el estado de baja resistencia LRS (low resistance state). Inversamente los iones de oxígeno en la película de CuO pueden ser empujados hacia la película de ZnO bajo una polarización negativa. Cuando los filamentos conductivos compuestos de vacancias de oxígeno son neutralizados por suficientes iones de oxígeno, se rompe la interfaz CuO/ZnO abruptamente y los dispositivos conmutan a su estado de alta resistencia HRS (high resistance state). La película de CuO actúa como un reservorio en el proceso de formación y un proveedor en el proceso de inicialización (reset).

En el caso de Ag/CuO/ZnO/Pt, se puede explicar por el modo universal de metalización electroquímica, ECM. Bajo una polarización positiva ocurre una oxidación en el electrodo superior de Ag y los iones de Ag son arrastrados al electrodo inferior Pt y son reducidos a átomos de Ag en el electrodo de Pt formando un filamento conductor. Durante el proceso reset ocurre una disolución electroquímica en la interfaz Ag/CuO. Sin embargo, los filamentos de Ag pueden ser fácilmente reconectados después de su ruptura porque los átomos Ag en la parte superior del filamento están ionizados [$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$], al conducirse hacia arriba y subsecuentemente reducirse a [$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$] para reconectar el filamento, dando lugar a la formación y disolución del filamento de Ag.

La disminución gradual en las curvas I-V se observa en el proceso de reset (fig. 1.22 b). El filamento se adelgaza con el incremento del voltaje negativo hasta romperse y finalmente se disuelve. Al aplicarse un voltaje positivo en TE, el filamento de Ag se reconstruirá rápidamente vía la reacción redox Ag/Ag^+ .

En el trabajo de M.N. Ani [120] (2018) se presentaron dispositivos memristivos basados en óxido de cobre, obtenidos a partir de láminas de cobre oxidadas térmicamente dentro de un horno en ambiente de vapor de agua a 423 °K por períodos de 25 segundos y 1 hora. Los contactos utilizados fueron depositados por sputtering de un blanco de Au.

En la figura 1.23 se observa el comportamiento típico de la muestra oxidada durante 25 segundos. Se presenta un comportamiento de histéresis ligeramente perceptible. Ani et al. concluyeron que la histéresis es producto de la formación de defectos de vacancias metálicas en el óxido.

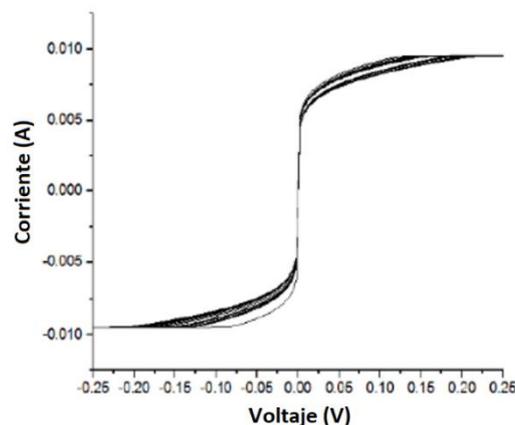


Figura 1.23.- Lazo de histéresis típico para la muestra oxidada por 25 segundos [120].

Fang et al. [121] fabricaron arreglos matriciales implementando una estructura de elementos de memoria Cu_2O integrados en un proceso estándar CMOS para la construcción de una celda de memoria de 64Kb (figura 1.24).

Las estructuras MIM basadas en Cu_2O (6-8 nm) tienen características que dependen significativamente de la interfaz del electrodo superior. Las estructuras MIM Cu_2O mostraron tener una baja corriente de fuga debido a que los niveles de trampas múltiples fueron compensados con vacancias cobre o de oxígeno.

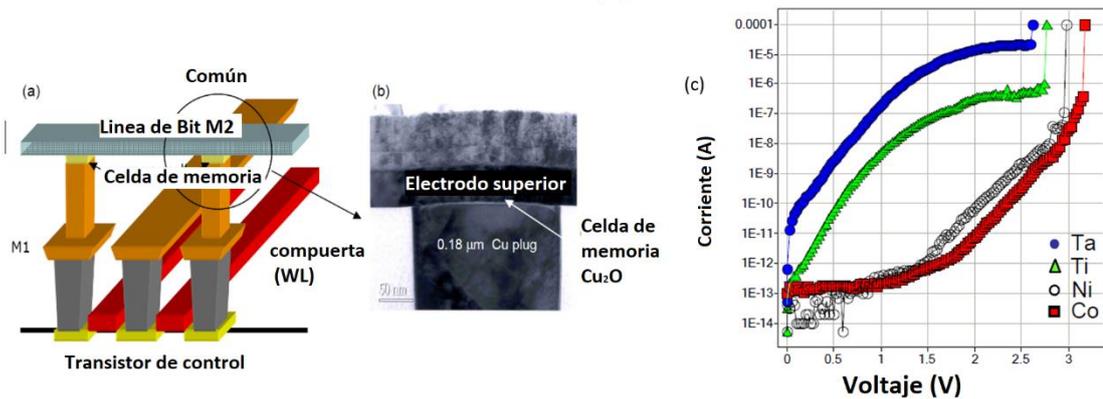


Figura 1.24.- a) Esquemático de una celda MIM de Cu_2O en un arreglo de memoria, b) imagen TEM corte transversal de una celda de memoria. c) curvas características I-V de las celdas de memoria $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{TE}$ (electrodo superior) [121].

Los niveles intrínsecos de trampas pueden ser modificados al agregar vacancias de oxígeno generadas por medio de la reacción de las películas de Cu_2O con los electrodos (TE).

En la figura 1.24 c) se muestran las características I-V para diferentes electrodos superiores: Ta, Ti, Ni y Co. Las curvas corresponden a las corrientes de fuga del estado OFF de una celda Cu_2O MIM con los diferentes electrodos superiores. Las corrientes de fuga parecen incrementarse como consecuencia de la reacción química entre el metal del TE y la capa Cu_2O . La reactividad se incrementa en el siguiente orden $\text{Ni}/\text{Co} < \text{Ti} < \text{Ta}$. La menor corriente de fuga se presenta para los electrodos de Ni o Co, lo que indica una mínima reacción en la interfaz y también que la estequiometría Cu_2O se mantiene. Nuevamente se observa cómo los electrodos juegan un papel importante en la estructura de los dispositivos memristivos.

Otro arreglo matricial de dispositivos basado en óxido de cobre con una estructura $\text{Cu}/\text{CuO}/(\text{AgO})\text{Ag}$ es el mostrado en el trabajo de S. Zou [122] en el año 2013 (fig. 1.25 a). Los dispositivos se fabricaron imprimiendo una película de plata sobre cinta de poliamida para formar los contactos, los cuales fueron secados a $320\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas en ambiente de nitrógeno para eliminar los solventes de la tinta. Posteriormente se depositó cobre por electrochapado con una densidad de $6\text{ mA}/\text{cm}^2$ durante 5 minutos y se oxidó por 2 horas a $200\text{ }^\circ\text{C}$, no se oxidó completamente la película de Cu, conjuntamente se formó una película de AgO. Finalmente se imprimieron contactos superiores de plata y

se secaron a 320°C por 2 horas en ambiente de nitrógeno. El área de los dispositivos es de 20x20 μm^2 .

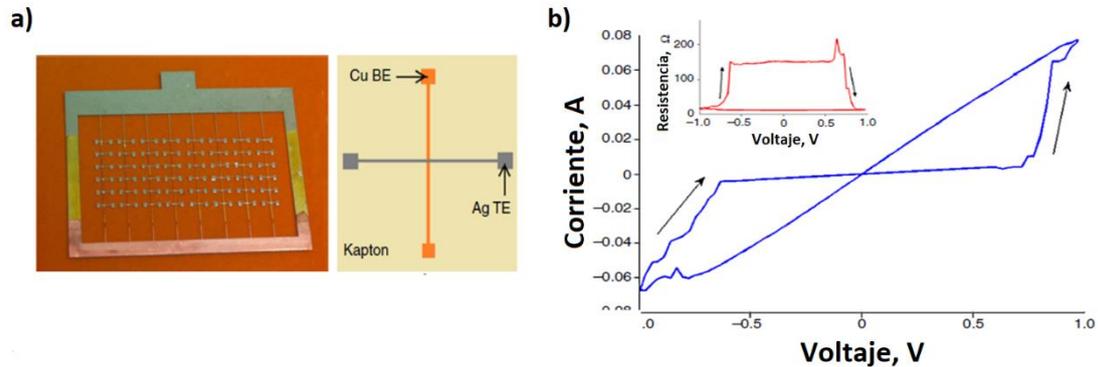


Figura 1.25.- (a) Arreglo 8x6 de dispositivos Cu/CuO/(AgO)/Ag. (b) Curva típica I-V [122].

El fenómeno de conmutación resistiva (fig. 1.25 b) se sugiere que es provocado por el mecanismo de migración de vacancias de oxígeno entre las capas de CuO y AgO causado por la polarización aplicada, este fenómeno es similar al que ocurre en TiO_2 .

Debido a que el CuO tiene baja conductividad, al aplicarle una polarización negativa al dispositivo incrementa la fracción relativa de CuO logrando un estado de alta resistencia HRS, mientras que al aplicar polarización positiva aumenta la fracción relativa de AgO causando que el dispositivo conmute a un estado de baja resistencia LRS.

La reproducibilidad de los dispositivos fue de aproximadamente 40 ciclos medidos todos ellos manteniendo sus características eléctricas.

Yan et al. [123] mostraron arreglos matriciales 2x4 con una estructura TiW(150 nm)/Cu₂O (50 nm)/Cu (150 nm)(figura 1.26 a). Los dispositivos cuentan con una capa activa de Cu₂O depositado por pulverización catódica reactiva y contactos no óhmicos de Cu y TiW depositados por pulverización catódica sobre un sustrato de SiO₂ (1 μm)/Si.

Los dispositivos presentaron un comportamiento de conmutación resistiva (fig. 1.26 c) en donde no fue necesario un proceso de formación previo, esto debido a la alta concentración de vacancias de cobre. El estado LRS, muestra un comportamiento óhmico con una pendiente cercana a 1 lo que probablemente es causado por la formación de filamentos conductores. El estado HRS, se puede dividir en dos regiones,

en el área de voltaje menor $<0.2V$ se observa un comportamiento óhmico, que sugiere la presencia de filamentos locales residuales, y el área de voltaje $>0.2V$ la curva es no lineal sugiriendo un mecanismo de emisión Schottky.

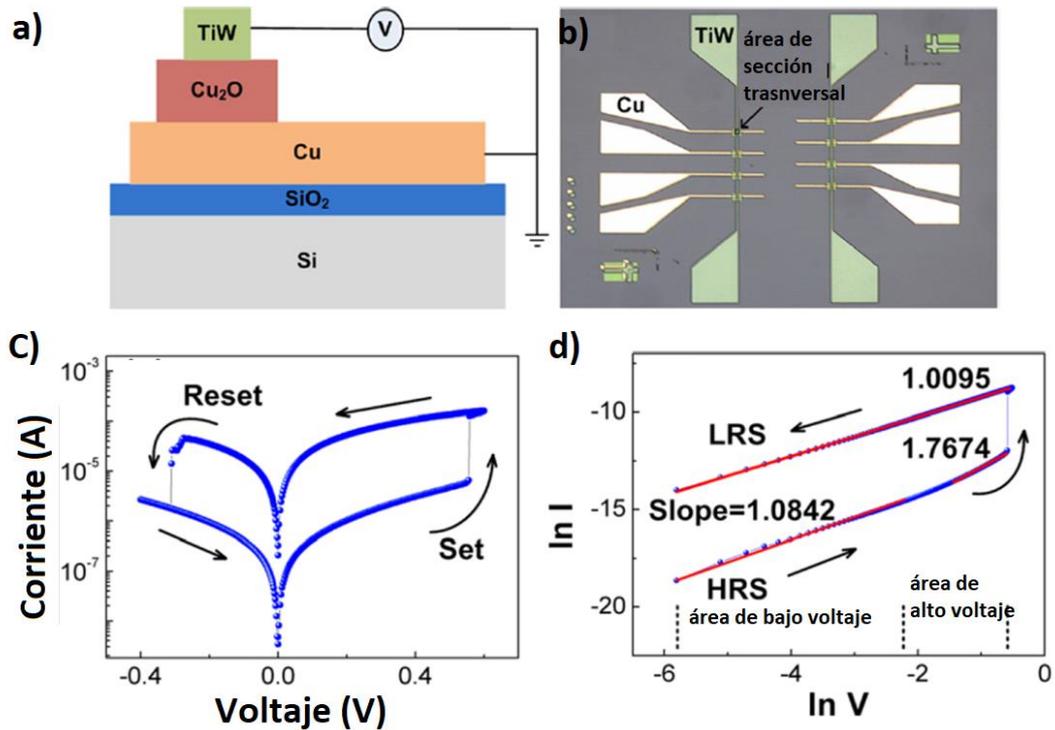


Figura 1.26.-a) Esquemático del dispositivo TiW/Cu₂O/Cu/SiO₂/Si y configuración de la medición, b) Imagen óptica del arreglo crossbar de 2x4 memristores, c) Curva típica I-V del comportamiento de conmutación memristiva, d) curva ln(I)-ln(V) de los estados HRS y LRS y curvas ajustadas [123].

Un contacto óhmico se puede formar entre un semiconductor tipo-p y un metal con una función de trabajo profunda, de otra forma resultará en un contacto Schottky. Dadas las funciones de trabajo relativamente bajas de Cu (4.65 eV) y TiW (4.48 eV), Cu₂O (4.84 eV) debe formar contactos Schottky con los materiales de los electrodos [123].

Cuando se aplica una polarización positiva en electrodo superior, la barrera Schottky entre Cu y Cu₂O juega un papel importante en la conducción debido a la característica de rectificación. Al aumentar el voltaje de polarización, la altura de la barrera disminuye resultando en una disminución gradual de resistencia que facilita la formación de filamentos conductores. Se presenta un incremento abrupto de corriente al conectarse dichos filamentos con los electrodos, y se alcanza un estado de baja resistencia. Al

polarizarse inversamente los filamentos son rotos y el dispositivo regresa a su estado de alta resistencia.

Se han explorado diversos materiales en los contactos y cómo estos afectan el comportamiento eléctrico. Se ha establecido que para que se presente el fenómeno de conmutación resistiva éstos tienen que ser óhmicos o ligeramente Schottky.

Las características de los métodos de síntesis también juegan un papel importante. Éstos pueden mejorar grandemente el desempeño de los dispositivos. Se ha mencionado el dopaje con MoO_x y su efecto en cuanto a la durabilidad de los dispositivos.

Se han descrito los mecanismos de conducción de los dispositivos basados en óxido de cobre. Varían desde el punto de vista de cada trabajo, mencionándose principalmente la conducción filamentosa y el arrastre de vacancias de oxígeno.

Como se puede observar, existen pocos trabajos enfocados en la fabricación de arreglos crossbar basados en óxido de cobre y su análisis estadístico para evaluar la reproducibilidad de los dispositivos en dichos arreglos.

1.7.- Modelos del memristor.

Ya que los memristores juegan un papel importante en diversas aplicaciones potenciales como redes neuronales, memorias de acceso aleatorio resistivas (RRAM), circuitos analógicos programables (amplificadores, filtros), circuitos neuromórficos, sistemas caóticos, etc., es necesario contar con modelos apropiados para, de esa forma, emplearlos en el análisis, diseño y simulación de circuitos basados en memristores.

El primer modelo práctico fue propuesto por HP Labs en el 2008. Con el paso del tiempo se han propuesto diversos modelos, clasificados en lineales y no lineales. A continuación, se describen los más conocidos.

1.7.1.- Modelo lineal de arrastre de iones (Strukov).

El modelo lineal de arrastre de iones fue propuesto por el equipo de HP Labs y desarrollado por D.B. Strukov et al. en 2008 [36].

En dicho modelo, la memristencia en cada momento es dependiente del valor de la variable de estado $x(t)$, que representa la relación entre el espesor de la capa de dióxido de titanio deficiente de oxígeno (w) y el espesor de la región activa (D) (fig. 1.27).

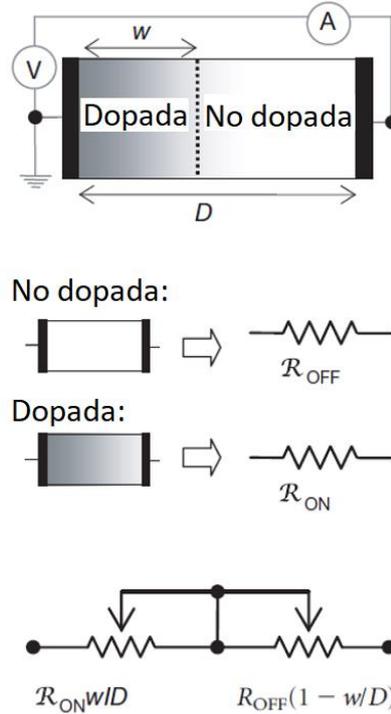


Figura 1.27.- Diagrama con un circuito equivalente simplificado [36].

Los autores propusieron modelar al dispositivo como dos resistencias en serie (figura 1.27), una de longitud w que es deficiente en oxígeno y la otra que no lo es, y por lo tanto es más resistiva. La memristencia depende de la posición de la frontera entre las dos capas de óxido de titanio, que puede variarse con la polarización externa y también de la longitud del dispositivo D . La memristencia queda descrita como:

$$M(t) = R_{ON} \left(\frac{w}{D} \right) + R_{OFF} \left(1 - \frac{w}{D} \right), \quad (1.3)$$

En donde R_{ON} y R_{OFF} son las resistencias de las regiones dopada y sin dopar respectivamente.

La frontera entre ambas regiones se mueve con una velocidad determinada por:

$$\frac{dw}{dt} = v_D = \frac{\eta \cdot \mu_D \cdot R_{ON}}{D} I(t), \quad (1.4)$$

En donde μ_D es la movilidad de las vacancias de oxígeno. El signo de $\eta = \pm 1$ depende de si la frontera entre las regiones dopada y no dopada se desplaza en la misma dirección que la corriente o no.

Integrando (1.4) obtenemos el estado w en función del tiempo:

$$w(t) = w_0 + \frac{\eta \cdot \mu_D \cdot R_{ON}}{D} q(t), \quad (1.5)$$

Al hacer $q(0) = 0$, $R_{ON} \ll R_{OFF}$ y sustituir (1.5) en (1.3), obtenemos la memristencia M , como función de la carga:

$$M(q) = R_{OFF} \left(1 - \frac{\eta \cdot \mu_D \cdot R_{ON}}{D^2} q(t) \right), \quad (1.6)$$

En este modelo, las ecuaciones básicas suponen que las vacancias de oxígeno tienen libertad de movimiento a lo largo de la longitud completa del dispositivo y que su movilidad es constante en el tiempo. Podemos observar dos comportamientos que definen los valores extremos de la memristencia: el primero en donde las vacancias son desplazadas de la región activa del dispositivo por completo, significando que la longitud de la región dopada sería equivalente a cero, por lo que la memristencia es máxima; la segunda situación se da cuando las vacancias se distribuyen completamente en la región activa, llevando al dispositivo a su estado de mínima memristencia.

Las desventajas de este modelo son que pequeños voltajes aplicados a dispositivos con escalas nanométricas implican campos eléctricos grandes, los cuales posteriormente producen no linealidades significativas en el transporte iónico. Esas no linealidades se manifiestan en los bordes del dispositivo, en donde la velocidad de la frontera entre las regiones dopada y no dopada disminuye gradualmente a cero. Dicho fenómeno es llamado arrastre de dopantes no lineal y puede ser modelado por una función ventana [124].

Strukov et al. propusieron una función ventana bastante simple, con la forma $f(w) = w(D - w)/D^2$, $0 < w < D$ donde sus condiciones de límite son $f(0) = f(D) = 0$. Esta función cuenta con un comportamiento simétrico que no describe las no linealidades reales del memristor.

1.7.2.- Modelo no lineal de arrastre de iones.

La velocidad de arrastre de las vacancias v_D , debe ser más grande al estar la frontera lejos de los extremos y reducirse esencialmente a cero conforme w se aproxima a los

valores de los extremos del dispositivo (0 y D). Para implementar dichas condiciones límite se usa la multiplicación por una función ventana $f(x)$ en la ecuación de v_D , quedando como sigue:

$$v_D = \frac{dw}{dt} = \frac{\eta \cdot \mu_D \cdot R_{on}}{D} I(t) \cdot f(x), \quad (1.7)$$

en donde $x = w/D$ es la variable de estado.

1.7.3.- Funciones ventana.

Se han propuesto diferentes funciones ventana, siendo las principales la de Joglekar, Biolek, Prodromakis, Piecewise y TEAM [126-132]. En la tabla 1.1 observamos las características de cada función ventana propuesta.

	Joglekar	Biolek	Prodromakis	Piecewise	TEAM
$f(x)$	$1 - (2x - 1)^{2p}$	$1 - (x - stp(-i))^{2p}$	$j(1 - [(x - 0.5)^2 + 0.75]^p)$	$\left\{ \left(1 + \left(\frac{x - 0.5}{a} \right)^{2b} \right)^{-1}, x_0 \leq x \leq 1 - x_0, \right.$ $\left. kx(1 - x) \text{ en cualquier otro caso.} \right.$	$\exp \left[- \exp \left(\frac{ x - x_{on,off} }{w_c} \right) \right]$
Simetría	Si	Si	Si	Si	No necesariamente
Resuelve las condiciones de frontera	No	Discontinua	Prácticamente si	Prácticamente si	Prácticamente si
Arrastre no lineal impuesto	Parcialmente	Parcialmente	Parcialmente	Parcialmente	Si
Factor escalable $f_{max} \leq 1$	No	No	Si	Si	No
Se ajusta al modelo	Lineal/no lineal de arrastre iónico/TEAM.	TEAM para barrera túnel de Simmons.			

Tabla 1.1- Comparación de las funciones ventana disponibles [125].

1.7.3.1.- Función ventana de Joglekar.

Joglekar y Wolf [126] desarrollaron una función ventana genérica, dependiente de un parámetro para controlar la no linealidad de la función, cuya forma es:

$$f(x) = 1 - (2x - 1)^{2p}, \quad (1.8)$$

siendo p un parámetro de control (número entero y positivo) y $x = w/D$.

Esta función es similar a una función ventana rectangular cuando p se incrementa, y el fenómeno de arrastre no lineal disminuye (figura 1.28). Sus condiciones límite son $f(0) = f(1) = 0$. La función de la variable de estado se aproximará a la suposición de arrastre lineal $f(0 < x < 1) \approx 1$ cuando $p \leq 5$.

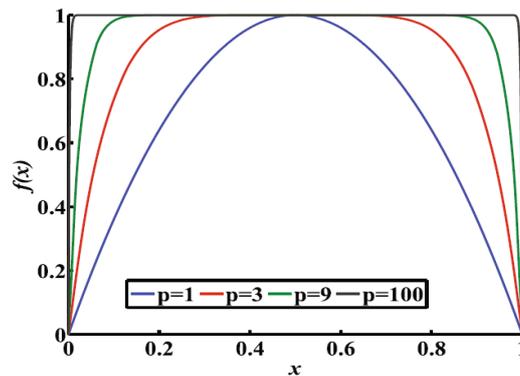


Figura 1.28.- Función ventana propuesta por Joglekar para diferentes valores de p [125].

1.7.3.2.- Función ventana de Biolek.

Este modelo en SPICE se usa principalmente para simular memristores en aplicaciones analógicas y digitales.

La función propuesta por Biolek en [127] tiene la forma:

$$f(x) = 1 - (x - \text{stp}(-i))^{2p}, \quad (1.9)$$

en donde p es un número entero positivo, i es la corriente del memristor y $\text{stp}(-i) = 1$ cuando $i \leq 0$ y $\text{stp}(-i) = 0$ cuando $i > 0$. Sustituyendo en (1.9) la función queda de la forma:

$$f(x) = 1 - (x - 1)^{2p}, \quad [i(t) \leq 0]$$

$$f(x) = 1 - x^{2p}, \quad [i(t) > 0] \quad (1.10)$$

La figura 1.29 muestra la forma de la función ventana.

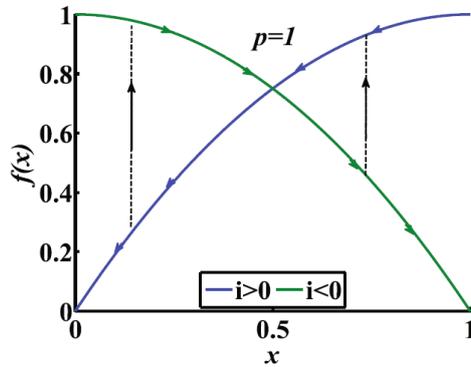


Figura 1.29.- Función ventana propuesta por Biolek [125].

La función de Biolek involucra la dirección de la corriente para calcular la velocidad, introduciendo la función $stp(-i)$. Sin embargo, presenta un problema de discontinuidad en los límites. Otra desventaja es que la función es multivaluada haciendo más difícil el análisis de los circuitos [125].

1.7.3.3.- Función ventana de Prodromakis.

En este caso, la función fue diseñada para ser escalable e incluir la función ventana de HP [128]. La función ventana tiene la forma:

$$f(x) = j(1 - [(x - 0.5)^2 + 0.75]^p), \quad (1.11)$$

donde p es un parámetro de control y es un número positivo real a diferencia de la restricción del parámetro de control que es un número entero en las funciones de Joglekar y Biolek.

Si $p = 1$ el modelo se reduce a la función ventana de HP ($f(w) = \frac{w(D-w)}{D^2}$, $0 < w < D$). j es el factor escalable y se usa para ajustar el máximo valor de la función ventana f_{max} .

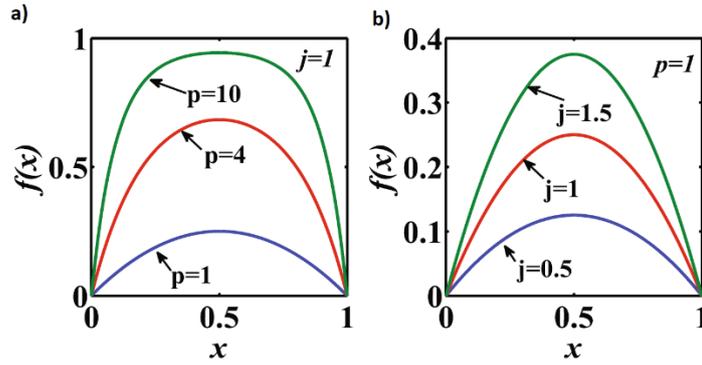


Figura 1.30.- Función ventana propuesta por Prodromakis [125].

La figura 1.30 muestra la función ventana para a) j constante y diferentes valores de p , b) aquí p es constante y j toma diferentes valores. Podemos ver cómo en a) se aprecia un mejor ajuste en $p = 10$.

El propósito de tener un parámetro de control en forma de exponente es incorporar la escalabilidad, así como también la flexibilidad en la función ventana de manera que pueda describir la cinética de los dopantes (defectos). Aunque el parámetro propuesto por Joglekar y Wolf, p , crea satisfactoriamente una familia de curvas, por otro lado, se tiene que éste carece de la escalabilidad necesaria, es decir, escalar $f(x)$ ya sea hacia arriba o hacia abajo.

Los valores de $p = 1, 2, 4, 8$ y 10 imponen un arrastre no lineal, mientras que los valores grandes de p proporcionan un arrastre lineal. Esta flexibilidad permite modelar sistemas memristivos de mecanismos distintos [125].

1.7.3.4.- Función ventana de Piecewise.

Esta función es continuamente diferenciable y consta de tres partes no lineales [129]. La función ventana Piecewise tiene la forma:

$$f(x) = \begin{cases} \left(1 + \left(\frac{x-0.5}{a}\right)^{2b}\right)^{-1} & x_0 \leq x \leq 1 - x_0, \\ kx(1-x) & \text{en cualquier otro caso.} \end{cases} \quad (1.12)$$

En donde $a \in (0, 0.5)$, $b \in \mathbb{Z}^+$, y $x_0, k \in \mathbb{R}^+$. a y b son los parámetros de ajuste que modifican la forma de la función ventana haciéndola flexible para ajustarse a diferentes tipos de memristores.

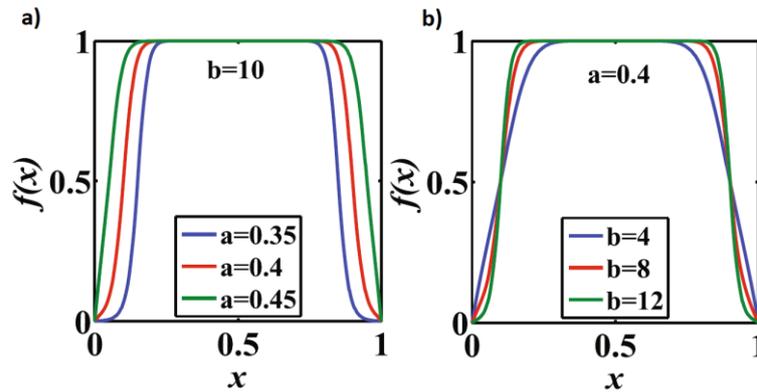


Figura 1.31.- Función ventana Piecewise propuesta por J. Yu et al. [129].

En la figura 1.31 podemos observar la forma de la función Piecewise, a) para diferentes valores de a con b constante, b) para diferentes valores de b con a constante. Los parámetros x_0 y k también fueron distintos para cada caso.

Cuando se utiliza un modelo con la función ventana, los valores de $M(q)$ se pueden obtener directamente de la expresión de la memristencia con un nivel considerable de precisión, lo que ayuda a evitar resolver las ecuaciones diferenciales numéricamente, y por lo tanto el error de la simulación se elimina. Los parámetros agregados a y b proporcionan un mejor ajuste de la forma de la función ventana en comparación con otras funciones que tienen menos parámetros de control [129].

1.7.4.- Modelo de Barrera túnel de Simmons.

En este modelo el dispositivo se modela como un resistor en serie con una barrera túnel de electrones (figura 1.32) [130,131]. El comportamiento se supone es no lineal y asimétrico debido a la dependencia exponencial del movimiento de los dopantes ionizados. La variable de estado es definida como el ancho de la barrera túnel w .

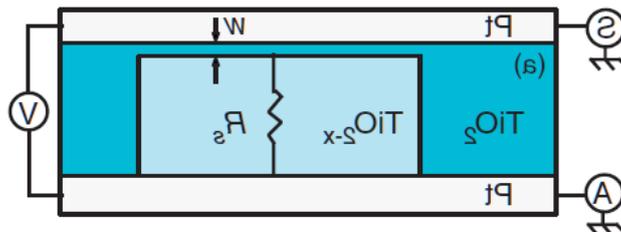


Figura 1.32.- Sección transversal del dispositivo, w y R_s representan el ancho de la barrera y el canal de resistencia electroformado respectivamente [130].

La conductancia del dispositivo memristor se controla modulando el ancho de la barrera túnel w . Esta modulación se da al aplicar voltaje a través del dispositivo. Las características i-v del memristor se pueden describir por las expresiones:

$$i = G(w, v)v, \quad (1.13)$$

$$\frac{dw}{dt} = f(w, i). \quad (1.14)$$

En donde i es la corriente a través del dispositivo, v es el voltaje, w es la variable de estado y G es la conductancia. Las siguientes ecuaciones describen las características estáticas i-v del dispositivo:

Para el caso de conmutación off ($i > 0$)

$$\frac{dw}{dt} = f_{off} \sinh\left(\frac{i}{i_{off}}\right) \exp\left(-\exp\left(\left(\frac{w-a_{off}}{w_c}\right) - \frac{|i|}{b}\right) - \frac{w}{w_c}\right) \quad (1.15)$$

Los parámetros de ajuste son f_{off} , i_{off} , a_{off} , b y w_c . Mientras que para el caso de conmutación en on ($i < 0$)

$$\frac{dw}{dt} = f_{on} \sinh\left(\frac{i}{i_{on}}\right) \exp\left(-\exp\left(-\left(\frac{w-a_{on}}{w_c}\right) - \frac{|i|}{b}\right) - \frac{w}{w_c}\right) \quad (1.16)$$

Siendo sus parámetros de ajuste f_{on} , i_{on} , a_{on} , b y w_c .

En este modelo no hay necesidad de una función ventana (específicamente para los dispositivos presentados en [130]) ya que los valores de a_{off} y a_{on} establecen los límites superior e inferior de w . Este modelo se considera el más preciso para el memristor sin embargo tiene varias desventajas: es complicado, la relación entre la corriente y el voltaje no es explícita y es un modelo genérico que describe a un solo tipo específico de memristor (Pt/TiO₂/Pt).

1.7.5.- Modelo de umbral adaptado del memristor.

El modelo fue propuesto por Kvatinsky et al. [132], este modelo es genérico y simple, toma en cuenta suposiciones básicas para la simplificación del análisis y mejorar su eficiencia computacional: no hay un cambio en la variable de estado por debajo de cierto umbral, en lugar de contar con una dependencia exponencial, su dependencia es

polinomial entre la corriente del memristor y el estado interno de arrastre derivativo. Esta dependencia se modela multiplicando dos funciones independientes (una es función de la corriente y la otra es dependiente de la variable x). Bajo dichas suposiciones la variable de estado cambia con el tiempo de acuerdo con la expresión:

$$\frac{dx(t)}{dt} = \begin{cases} k_{off} \left(\frac{i(t)}{i_{off}} - i \right)^{\alpha_{off}} \cdot f_{off}(x) & 0 < i_{off} < i, \\ 0 & i_{on} < i < i_{off}, \\ k_{on} \left(\frac{i(t)}{i_{on}} - i \right)^{\alpha_{on}} \cdot f_{on}(x) & i < i_{on} < 0. \end{cases} \quad (1.17)$$

En donde k_{off} , k_{on} , α_{off} y α_{on} son constantes ($k_{off} > 0, k_{on} < 0$). i_{off} e i_{on} son las corrientes de umbral y x es la variable de estado interna. Las funciones $f_{off}(x)$ y $f_{on}(x)$ actúan como las funciones ventana, restringiendo x al intervalo $[x_{on}, x_{off}]$ y son conocidas como las funciones ventana de TEAM.

Estas funciones ventana están diseñadas para ajustarse al comportamiento de cualquier dispositivo memristor [132], y están basadas en el modelo de barrera túnel de Simmons [130]. Las funciones para la conmutación ON y OFF no son precisamente iguales como en el modelo de Simmons en donde la dependencia de x es asimétrica. Su forma está dada por:

$$f_{off}(x) = \exp \left[- \exp \left(\frac{|x - x_{off}|}{w_c} \right) \right],$$

$$f_{on}(x) = \exp \left[- \exp \left(\frac{|x - x_{on}|}{w_c} \right) \right], \quad (1.18)$$

Los parámetros x_{on} , x_{off} y w_c son parámetros de ajuste.

f_{off} y f_{on} se muestran en la figura 1.33.

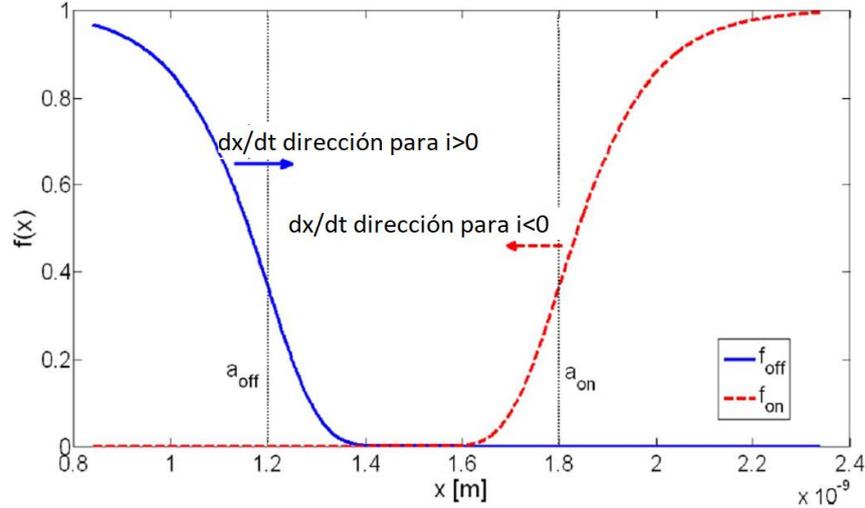


Figura 1.33.- Función ventana TEAM [132].

Las relaciones corriente-voltaje se ajustan a los modelos previos:

$$v(t) = \left[R_{on} + \frac{R_{OFF} - R_{ON}}{x_{off} - x_{on}} (x - x_{on}) \right] \cdot i(t), \quad (1.19)$$

$$v(t) = R_{on} \cdot \exp\left(\frac{\lambda}{x_{off} - x_{on}} (x - x_{on})\right) \cdot i(t), \quad (1.20)$$

En (1.19) la memristencia es linealmente proporcional a la variable de estado x ajustándose a los modelos de arrastre de iones lineal y no lineal. La ecuación (1.20) se ajusta al modelo de Simmons en donde la memristencia es exponencialmente proporcional a la variable de estado x en donde λ es un parámetro de ajuste y debe satisfacer que $\lambda = \ln(R_{OFF}/R_{ON})$. Además R_{ON} y R_{OFF} son las memristencias en los límites x_{on} y x_{off} , respectivamente.

Las ventajas de este modelo son que es flexible y conveniente para caracterizar una gran variedad de dispositivos memristivos, el modelo sugiere que se debe presentar una corriente de umbral y una dependencia no lineal en la carga, así como una dependencia en la variable de estado, la simplicidad del modelo mejora la eficiencia computacional, el modelo es suficientemente preciso, y es apropiado para el diseño de circuitos basados en memristores.

1.7.6.- Modelo simétrico continuo.

En este modelo, se propone una ecuación simple adimensional que modela el comportamiento de doble lazo y que muestra físicamente cómo pueden ser derivados los modelos de los memristores controlados por voltaje y corriente [133].

El comportamiento de doble lazo con histéresis se puede producir con la siguiente ecuación:

$$y(t) = x(t)\left(\pm a \pm \frac{1}{T} \int_0^t x(\tau) d\tau\right), \quad (1.21)$$

En donde $y(t)$ es la salida normalizada, $x(t)$ es la señal de entrada normalizada, a es una constante de escalamiento y T es una constante de integración de tiempo, la cual al incrementarse hace que el comportamiento memristivo disminuya.

Para una señal:

$$x(t) = \cos(\omega t), \quad y(t)/x(t) = a + \left(\frac{1}{T\omega}\right) \text{sen}(\omega t) \in \left[a - \left(\frac{1}{T\omega}\right), a + \left(\frac{1}{T\omega}\right)\right]. \quad (1.22)$$

Por lo tanto $y = \pm ax$ es una línea simétrica y la polaridad de a determina el cuadrante en el cual aparece el lazo de histéresis.

Este modelo puede usarse para ser controlado por corriente o por voltaje, por lo que se denominarán memristor controlado por corriente y memristor controlado por voltaje respectivamente.

1.7.6.1.- Memristor controlado por corriente [133].

Teniendo a $x(t) = i(t)/I_{ref}$ y $y(t) = v(t)/I_{ref}R_s$, en donde I_{ref} es una corriente de referencia arbitraria y R_s es una resistencia arbitraria y sustituyendo en la ecuación de $y(t)$ tenemos:

$$v(t) = \pm i(t)R_s \pm \frac{i(t)R_s}{TI_{ref}} \int_0^t i(\tau) d\tau, \quad (1.23)$$

La memristencia $R_m = v(t)/i(t)$ está determinada por:

$$R_m = \pm R_s \pm \frac{R_s}{TI_{ref}} q(t). \quad (1.24)$$

R_m es una función de la corriente acumulada que es esencialmente la carga $q(t)$.

1.7.6.2.- Memristor controlado por voltaje [133].

Para el caso de un memristor controlado por voltaje, tenemos $x(t) = v(t)/V_{ref}$ y $y(t) = i(t)/V_{ref}G_s$, donde V_{ref} es un voltaje de referencia arbitrario y G_s es una transconductancia arbitraria, sustituyendo tenemos:

$$i(t) = \pm v(t)G_s \pm G_s \frac{v(t)}{TV_{ref}} \int_0^t v(\tau) d\tau, \quad (1.25)$$

Y una transmemristencia G_m :

$$G_m = \pm G_s \pm \frac{G_s}{TV_{ref}} \phi(t). \quad (1.26)$$

En donde $\phi(t)$ es el flujo acumulado.

1.7.7.- Modelo no simétrico continuo.

Para obtener un lazo de histéresis no simétrico, el modelo previo se modifica agregando un nuevo término [133]:

$$y(t) = x(t) \left(\pm a \pm \frac{1}{T} \int_0^t x(\tau) d\tau \right) \pm b \frac{dx(t)}{dt}, \quad (1.27)$$

Si $c = 1/T$ y $x(t) = \cos(\omega t)$ entonces tenemos:

$$y(t) = ax(t) \mp \left(bw - \frac{c}{w} x(t) \right) \sqrt{1 - x^2(t)}. \quad (1.28)$$

El punto donde se intersecan los lazos y corresponde con la desaparición del segundo término de la ec. (1.28) está dado por:

$$[x_p, y_p] = \left[\frac{b}{c} w^2, \left(\frac{ab}{c} w^2 \right) \right], \quad (1.29)$$

donde $x_p \leq 1$. Además, el lazo generado siempre pasa por los tres puntos: $(x, y) = (1, a)$, $(-1, -a)$ y $(x, y) = (0, \pm b\omega)$.

1.7.8.- Modelo de Yakopcic.

Chris Yakopcic et al. [134] proponen un modelo matemático para dispositivos memristivos basado en modelos existentes y correlacionados con diversas caracterizaciones de dispositivos publicados. Dicho modelo está enfocado en sistemas neuromórficos basados en memristores.

Debido a la gran variedad de estructuras y formas de operar de los dispositivos, el modelo utiliza muchos parámetros de ajuste para simular los diferentes dispositivos.

La relación I-V es de forma sinusoidal hiperbólica, esto debido a la estructura MIM (metal/aislante/metal) de los memristores.

$$I(t) = \begin{cases} a_1 x(t) \sinh(bV(t)), & V(t) \geq 0, \\ a_2 x(t) \sinh(bV(t)), & V(t) < 0. \end{cases} \quad (1.30)$$

La estructura MIM causa que el dispositivo tenga un incremento en la conductividad más allá de cierto voltaje de umbral. Los parámetros a_1 , a_2 y b son de ajuste.

Basados en los datos existentes de caracterización, los dispositivos parecen ser más conductivos cuando son polarizados positivamente. Para explicarlo se requiere un parámetro de amplitud diferente dependiendo de la polaridad del voltaje de entrada.

El parámetro b es usado para controlar la intensidad de la función umbral relacionando la conductividad con la magnitud del voltaje de entrada.

La relación I-V también depende de la variable de estado $x(t)$ que provee el cambio en la resistencia basado en la dinámica física en cada dispositivo.

En este modelo la variable de estado se encuentra entre 0 y 1 e impacta directamente la conductividad del dispositivo.

El cambio en la variable de estado se basa en dos diferentes funciones, $g(V(t))$ y $f(x(t))$.

$$g(V(t)) = \begin{cases} A_p(e^{V(t)} - e^{V_p}), & V(t) > V_p \\ -A_n(e^{-V(t)} - e^{V_n}), & V(t) < -V_n \\ 0, & V_n \leq V(t) \leq V_p. \end{cases} \quad (1.31)$$

$g(V(t))$ sirve para programar un voltaje de umbral. Este voltaje está relacionado con la energía mínima requerida para imponer un cambio físico en la estructura del dispositivo (incluidos el movimiento de los iones o dopantes de baja movilidad, o el cambio de estado en dispositivos de calcogenuro).

El método de programación de $g(V(t))$ provee la posibilidad de tener diferentes umbrales basados en la polaridad del voltaje de entrada.

V_p y V_n son los umbrales positivos y negativos, A_p y A_n son las magnitudes de las exponenciales y representan qué tan rápido cambia la variable de estado una vez que el umbral es sobrepasado. Para el dispositivo de calcogenuro, se requiere un cambio más grande una vez sobrepasado el voltaje umbral. Para el de movimiento de dopantes de plata se requiere un coeficiente mucho más bajo ya que parece ser un fenómeno más lento.

Las funciones que modelan la variable de estado $f(x(t))$ se describen a continuación:

$$f(x) = \begin{cases} e^{-\alpha_p(x-x_p)} W_p(x, x_p), & x \geq x_p \\ 1, & x < x_p \end{cases} \quad (1.32)$$

$$f(x) = \begin{cases} e^{\alpha_n(x+x_n-1)} W_n(x, x_n), & x \leq 1 - x_n \\ 1, & x > 1 - x_n. \end{cases} \quad (1.33)$$

Las constantes x_p y x_n representan el punto en donde el movimiento de la variable de estado se vuelve limitado. α_p y α_n son la razón a la cual la exponencial decae, basándose en la suposición de que es mucho más difícil cambiar la variable de estado conforme ésta se aproxima a los límites. También proveen la posibilidad de modelar el movimiento de la variable de estado de forma diferente dependiendo de la polaridad del voltaje de entrada.

Una posible explicación para esto es que es más difícil poner de regreso los iones en su posición inicial después de que han sido previamente removidos.

Cuando $V(t) > 0$, el movimiento de la variable de estado es descrito por la ecuación (1.32); de otra forma es descrito por la ecuación (1.33).

La función $f(x(t))$ se desarrolló suponiendo que el movimiento de la variable de estado era constante hasta un punto x_p o x_n . En ese punto el movimiento de la variable de

estado se limita por una función exponencial en decaimiento. Estas diferencias son debidas a que el movimiento en el cambio de estado en un dispositivo de calcogenuro es muy diferente al de iones dopantes.

$w_p(x, x_p)$ es una función ventana que asegura que $f(x)$ sea cero cuando $x(t) = 1$ y $V(t) > 0$.

$$w_p(x, x_p) = \frac{x_p^{-x}}{1-x_p} + 1, \quad (1.34)$$

$w_n(x, x_n)$ no permite a $x(t)$ ser menor que cero cuando el flujo de corriente es invertido.

$$w_n(x, x_n) = \frac{x}{1-x_n}. \quad (1.35)$$

La ecuación 1.36) es usada para modelar el movimiento de la variable de estado en cada dispositivo memristivo.

$$\frac{dx}{dt} = g(V(t))f(x(t)). \quad (1.36)$$

En conclusión, el modelo presentado muestra una concordancia cercana a la de muchos dispositivos publicados. Al ajustar los parámetros se tiene la capacidad de simular diferentes dispositivos con diferentes estructuras físicas. Dado que un impulso neuronal es más similar a un lazo en DC incrementándose linealmente desde cero a un valor positivo que a una entrada sinusoidal, un modelado preciso de lazos en DC es importante para los sistemas neuromórficos.

1.8.- Conclusiones.

Como hemos observado existe una gran variedad de modelos, cada uno cuenta con diferentes características y se adaptan a diversos tipos de dispositivos memristores. En la actualidad no existe un modelo general que se adapte a todos los dispositivos o que describa perfectamente su comportamiento interno.

Referencias.

- [1] Thanh Tai Nguyen, Malkeshkumar Patel, Jin-Won Kim, Woochan Lee, Joondong Kim, “Functional TiO₂ interlayer for all-transparent metal-oxide photovoltaics”, *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152602, (2019).
- [2] Luis Guillermo Gerling, Somnath Mahato, Anna. B. Morales, Gerard Masmitja, Pablo Ortega, Cristoval Voz, Ramon Alcobilla, Joaquim Puigdollers, “Transition metal oxides as hole selective contacts in silicon heterojunctions solar cells”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 145, doi: 10.1016/j.solmat.2015.08.028, (2015).
- [3] G.H. Dobrikov, M.M. Rassovska, N.M. Andreev, S.I. Boyadzhiev, K.A. Gesheva, T.M. Ivanova, P.S. Sharlandjiev, D.I. Nazarowa, “Development of transparent heat mirrors based on metal oxide thin film structures”, *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. 1091–1094, doi: 10.1016/j.tsf.2009.07.203, (2009).
- [4] Dmitry Ruzmetov, Gokul Gopalakrishnan, Changhyun Ko, Venkatesh Narayanamurti, and Shriram Ramanathan, “Three-terminal field effect devices utilizing thin film vanadium oxide as the channel layer”, *Journal of Applied Physics*, vol. 107, 114516, doi: 10.1063/1.3408899, (2010).
- [5] T. Seiyama, A. Kato, K. Fujisishi and M. Nagatoni, “A new detector for gaseous components using semiconductive thin films”, *Analytical Chemistry*, Vol. 34, p. 1052, doi: 10.1021/ac60191a001, (1992).
- [6] A. Cirera, “New technologies and their characterization for nanostructured TiO₂ gas sensor devices”, PhD. Thesis, Universitat de Barcelona, Barcelona (2000).
- [7] K.I.Gnanasekar and B.Rambabu “Nanostructure semiconductor oxide powders and thin films for gas sensor” , *Appl. Sur. Sci.* ,Vol. 193-195 , p.399, (2006).
- [8] Linsebigler, A. L., Lu, G., & Yates, J. T. “Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms and Selected Results”, *Chemical Reviews*, Vol. 95(3), pp. 735–758, doi:10.1021/cr00035a013, (1995).

- [9] Nyamukamba, P., “Preparation of photocatalytic TiO₂ nanoparticles immobilized on carbon nanofibres for water purification”, *International Handbook on the Environment* (2011).
- [10] Marius Stamate and Gabriel Lazar, “Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Create Self-Cleaning Materials”, *MOCM 13 – V. 3 – Romanian Technical Sciences Academy*, pp. 280-285, (2007).
- [11] Huang, Z., Maness, P.-C., Blake, D. M., Wolfrum, E. J., Smolinski, S. L., & Jacoby, W. A., “Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 130(2), pp.163–170, doi: 10.1016/S1010-6030(99)00205-1, (2000).
- [12] N. M. Bedford, and A. J. Steckl, “Photocatalytic Self-Cleaning Textile Fibers by Coaxial Electrospinning”, *Applied Materials Interfaces*, Vol. 2 NO. 8, pp. 2448–2455, doi: 10.1021/am1005089, (2010).
- [13] Nakajima, A.; Hashimoto, K.; Watanabe, T., “Recent studies on super-hydrophobic films”, *Monatshefte Fur Chemi.*, Vol. 132, (1), pp. 31-41, doi: 10.1007/s007060170142, (2001).
- [14] H.Y. Chen, S.M. Yu, B. Gao, P. Huang, J.F. Kang and H.-S.P. Wong, “HfO_x based vertical resistive random access memory for cost-effective 3d cross-point architecture without cell selector”, in *IEEE Int. Electron Devices Meeting (IEDM)*, San Francisco, CA, doi: 10.1109/IEDM.2012.6479083, (2012).
- [15] C. Kügeler, M. Meier, R. Rosezin, S. Gilles, R. Waser, “High density 3D memory architecture based on the resistive switching effect”, *Solid-State Electron.*, Vol. 53(12), pp. 1287–1292, doi: 10.1016/j.sse.2009.09.034, (2009).
- [16] Y. Ho, G.M. Huang, P. Li, “Dynamical properties and design analysis for nonvolatile memristor memories”, *IEEE Trans. Circuits Syst. I Reg. Papers*, Vol. 58(4), pp. 724–736, doi: 10.1109/TCSI.2010.2078710, (2011).

- [17] E.K. Lai, H.T. Lue, Y.H. Hsiao, J.Y. Hsieh, C.P. Lu, S.Y. Wang, L.W. Yang, T.H. Yang, K.C. Chen, J. Gong, K.Y. Hsieh, R. Liu, C.Y. Lu, “A multi-layer stackable thin-film transistor (TFT) NAND-type flash memory”, in Technical Digest International Electron Devices Meeting (IEDM), San Francisco, CA, doi: 10.1109/IEDM.2006.346903, (2006).
- [18] W. Kim, S. Choi, J. Sung, T. Lee, C. Park, H. Ko, J. Jung, I. Yoo and Y. Park, “Multi-layered vertical gate NAND flash overcoming stacking limit for terabit density storage”, in Digest of Technical Papers, Symposium on VLSI Technology, Honolulu, HI, (2009).
- [19] S. Mondal, J.-L. Her, F.-H. Chen, S.-J. Shih, T.-M. Pan, “Improved resistance switching characteristics in Ti-Doped Yb_2O_3 for Resistive nonvolatile memory devices”, IEEE Elec. Dev. Lett., Vol. 33(7), pp. 1069–1071, doi: 10.1109/LED.2012.2196672, (2012).
- [20] Kund, M., Beitel, G., Pinnow, C.-U., Rohr, T., Schumann, J., Symanczyk, R., Ufert, K.-D., Muller, G., “Conductive bridging ram (cbram): an emerging non-volatile memory technology scalable to sub 20 nm.”, In: Electron Devices Meeting, IEDM Technical Digest. IEEE International., pp. 754–757. IEEE Press, New York, doi: 10.1109/IEDM.2005.1609463, (2005).
- [21] Yang, J.J., Strukov, D.B., Stewart, D.R., “Memristive devices for computing”, Nat. Nanotechnol., Vol. 8(1), pp. 13–24, doi: 10.1038/NNANO.2012.240, (2013).
- [22] L. O. Chua, “Memristor – the missing circuit element”, IEEE Trans. Circuit Theory, Vol. 18, Issue 5, pp. 507-519, doi: 10.1109/TCT.1971.1083337, (1971).
- [23] L. O. Chua, “Memristive devices and systems”, Proceedings of the IEEE, Vol. 64, No. 2, pp. 209-223, doi: 10.1109/PROC.1976.10092, (1976).
- [24] Leon CHUA, “Everything You Wish to Know About Memristors But Are Afraid to Ask”, Radioengineering, Vol. 24, No. 2, doi: 10.13164/re.2015.0319, (2015).

- [25] S. R. Ovshinsky, "Reversible electrical switching phenomena in disordered structures", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 21, No. 20, pp. 1450-1453, doi: 10.1103/PhysRevLett.21.1450, (1968).
- [26] I. Balberg, "Simple test for double injection initiation of switching", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 16 No. 12, pp. 491-493, doi: 10.1063/1.1653078, (1970).
- [27] W. D. Buckley and S. H. Holmberg, "Electrical Characteristics and threshold switching in amorphous semiconductors", *Solid- State Electronics*, Vol. 18, pp. 127-147, doi: 10.1016/0038-1101(75)90096-9, (1975).
- [28] H. J. Hovel, "Switching and memory in ZnSe-Ge heterojunctions", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 17, No. 4, pp. 141-143, doi: 10.1063/1.1653340, (1970).
- [29] P. G. LeComber, A. E. Owen, W. E. Spear, J. Hajto, and W. K. Choi, "Electronic switching in amorphous silicon junction devices", *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 21, Part D, pp. 275-289, doi: 10.1016/S0080-8784(08)63000-8, (1984).
- [30] A. Avila G., "AC measurements in non-volatile amorphous silicon memories", M.Sc. Thesis, developed at the University of Edinburgh and submitted at the University of Dundee, Scotland, Sept. (1986).
- [31] Schindler, C., Puthen Thermadam, S.C., Waser, R., Kozicki, M.N., "Bipolar and unipolar resistive switching in Cu-doped SiO₂", *IEEE Trans. Electron Devices*, Vol. 54(10), pp. 2762–2768, doi: 10.1109/TED.2007.904402, (2007).
- [32] Wang, Y., Liu, Q., Long, S., Wang, W., Wang, Q., Zhang, M., Zhang, S., Li, Y., Zuo, Q., Yang, J. and Liu M., Liu M., "Investigation of resistive switching in Cu-doped HfO₂ thin film for multilevel non-volatile memory applications", *Nanotechnology*, Vol. 21(4), 045202, doi: 10.1088/0957-4484/21/4/045202, (2010).
- [33] Guan, W., Long, S., Liu, Q., Liu, M., Wang, W., "Nonpolar nonvolatile resistive switching in Cu doped ZrO₂", *IEEE Electron Device Lett.*, Vol. 29(5), pp. 434–437, doi: 10.1109/LED.2008.919602, (2008).

- [34] Jafar, M., Haneman, D., “Switching in amorphous-silicon devices”, *Phys. Rev. B*, Vol. 49(19), 13611, doi: 10.1103/physrevb.49.13611, (1994).
- [35] Hyun Jo, S., Lu, W., “CMOS compatible nanoscale nonvolatile resistance switching memory”, *Nano Lett.*, Vol. 8(2), pp. 392–397, doi: 10.1021/nl073225h, (2008).
- [36] Strukov, D.B., Snider, G.S., Stewart, D.R., Williams, R.S., “The missing memristor found”, *Nature*, Vol. 453(7191), pp. 80–83, doi: 10.1038/nature06932, (2008).
- [37] Lee, M-J, Chang Bum Lee, Dongsoo Lee, Seung Ryul Lee, Man Chang, Ji Hyun Hur, Young-Bae Kim, Chang-Jung Kim, David H. Seo, Sunae Seo, U-In Chung, In-Kyeong Yoo and Kinam Kim, “A fast, high endurance and scalable non-volatile memory device made from asymmetric Ta₂O_{5-x} / TaO_{2-x} bilayer structures”, *Nature Mater.*, Vol. 10, pp. 625-630, doi: 10.1038/nmat3070, (2011).
- [38] Toshitsugu Sakamoto, Kevin Lister, Naoki Banno, Tsuyoshi Hasegawa, Kazuya Terabe, and Masakazu Aono, “Electronic transport in Ta₂O₅ resistive switch”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 91, 092110, doi: 10.1063/1.2777170, (2007).
- [39] T. D. Dongale, S. V. Mohite, A. A. Bagade, P. K. Gaikwad, P. S. Patil, R. K. Kamat, and K. Y. Rajpure, “Development of Ag/WO₃/ITO Thin Film Memristor Using Spray Pyrolysis Method”, *Electron. Mater. Lett.*, doi: 10.1007/s13391-015-4180-4, (2015).
- [40] D. Zubia, S. Almeida, A. Talukdar, J. Mireles, and E. MacDonald, “SnO₂-Based Memristors and the potential synergies of integrating memristors with mems”, *Proc. of SPIE*, Vol. 8373, doi: 10.1117/12.921971, (2012).
- [41] S. Almeida, B. Aguirre, N. Marquez, J. McClure & D. Zubia, “Resistive Switching of SnO₂ Thin Films on Glass Substrates”, *Integrated Ferroelectrics: An International Journal*, Vol. 126:1, pp. 117-124, doi: 10.1080/10584587.2011.575015, (2011).

- [42] Jeong, H.Y., Kim, J.Y., Kim, J.W., Hwang, J.O., Kim, J.E., Lee, J.Y., Yoon, T.H., Cho, B.J., Kim, S.O., Ruoff, R.S. and Choi S. Y., “Graphene Oxide Thin Films for Flexible Nonvolatile Memory Applications”, *Nano Lett.*, Vol. 10(11), 4381, doi: 10.1021/nl101902k, (2010).
- [43] Eckels, S.; Koper, O. B.; Erickson, L. E.; Bayless, L. V., “Nanoscale Catalysts and In-Room Devices to Improve Indoor Air Quality and Sustainability”, *Nanoscale Materials in Chemistry: Environmental Applications*, Chapter 15, pp 249-263, doi: 10.1021/bk-2010-1045.ch015, (2010).
- [44] Vinu R., Madras G., “Photocatalytic Degradation of Water Pollutants Using Nano-TiO₂. In: Zang L. (eds) *Energy Efficiency and Renewable Energy Through Nanotechnology*”, *Green Energy and Technology*, Springer, London, doi: 10.1007/978-0-85729-638-2_19, (2011).
- [45] Zhang, H.; Quan, X.; Chen, S.; Zhao, H.; Zhao, Y., “The Removal of Sodium Dodecylbenzene Sulfonate Surfactant from Water Using Silica/Titania Nanorods/Nanotubes Composite Membrane with Photocatalytic Capability”, *Applied Surface Science*, Vol. 252, pp. 8598-8604, doi: 10.1016/j.apsusc.2005.11.090, (2006).
- [46] Mahmoodi, N. M.; Arami, M., “Degradation and Toxicity Reduction of Textile Wastewater Using Immobilized Titania Nanophotocatalysis”, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, Vol. 94, pp. 20-24, doi: 10.1016/j.jphotobiol.2008.09.004, (2009).
- [47] Johnson, C. R., “Titania Nanotubes Could Cut Solar-Cell Costs”., *EE Times*, (2006).
- [48] Ou, H.-H.; Lo, S.-L., “Review of Titania Nanotubes Synthesized via the Hydrothermal Treatment: Fabrication, Modification, and Application”, *Separation and Purification Technology*, Vol. 58, pp. 179-191, doi: 10.1016/j.seppur.2007.07.017, (2007).

- [49] G. Durango-Giraldo, A. Cardona, Juan Felipe Zapata, Juan Felipe Santa and R. Buitrago-Sierra, "Titanium dioxide modified with silver by two methods for bactericidal applications", *Heliyon*, Vol. 5, Issue 5, doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e01608, (2019).
- [50] Elena A. Rozhkova, Ilya Ulasov, Barry Lai, Nada M. Dimitrijevic, Maciej S. Lesniak and Tijana Rajh, "A High-Performance Nanobio Photocatalyst for Targeted Brain Cancer Therapy", *Nano Lett.*, 9, 9, 3337-3342, doi: 10.1021/nl901610f, (2009).
- [51] Kim H, Sah M P, Yang C, Roska T and Chua L O, "Neural Synaptic Weighting with a Pulse-Based Memristor Circuit", *IEEE Trans. Circ. Sys.*, Vol. 59 148, doi: 10.1109/TCSI.2011.2161360, (2011).
- [52] Shin S, Kim K and Kang S M, "Memristor Applications for Programmable Analog ICs", *IEEE Trans. Nanotechnol.* Vol. 10, pp. 266-274, doi: 10.1109/TNANO.2009.2038610, (2011).
- [53] Bao B C, Xu J P, Zhou G H, Ma Z H and Zou L, "Chaotic memristive circuit: equivalent circuit realization and dynamical analysis", *Chin. Phys. B*, vol. 20 120502, doi: 10.1088/1674-1056/20/12/120502, (2011).
- [54] Nazanin Rahimi, Randolph A. Pax, Evan MacA. Gray, "Review of functional titanium oxides. I: TiO₂ and its modifications", *Progress in Solid State Chemistry*, Vol. 44, pp. 86-105, doi: 10.1016/j.progsolidstchem.2016.07.002, (2016).
- [55] Reyes-Coronado, D., Rodríguez-Gattorno, G., Espinosa-Pesqueira, M. E., Cab, C., Coss, R. D., Oskam, G., "Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile", *Nanotechnology*, Vol.19, Number 14, doi:10.1088/0957-4484/19/14/145605, (2008).
- [56] Kim, D., Kim, W., Kim, S., Hong, S., "Brookite TiO₂ Thin Film Epitaxially Grown on (110) YSZ Substrate by Atomic Layer Deposition", *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 6, Number 15, pp 11817-11822, doi: 10.1021/am501656r, (2014).

- [57] T.S. Travina and Yu. A. Mukhin, “Electrical and optical properties of titanium dioxide films”, *Izvestiya VUZ. Fizika*, No. 6, pp 74-80, doi: 10.1007/BF01103185, (1966).
- [58] Junwei Wang, Ashish Kumar Mishra, Qing Zhao and Liping Huang, “Size effect on thermal stability of nanocrystalline anatase TiO₂”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 46, doi: 10.1088/0022-3727/46/25/255303, (2013).
- [59] M. J. Mindelt and S. R. Pollac, “The Room Temperature Oxidation of Titanium Thin Films”, *Acta Metallurgica*, Vol. 17, doi: 10.1016/0001-6160(69)90007-8, (1969).
- [60] M. Gopal, W.J. Mobey Chan and L.C. De Jonghe, “Room temperature synthesis of crystalline metal oxides”, *J. Mater. Sci.* Vol. 32, pp. 6001–6008, doi: 10.1023/A:1018671212890, (1997).
- [61] P. Malliga, J. Pandiarajan, N. Prithivikumaran & K. Neyvasagam, “Influence of Film Thickness on Structural and Optical Properties of Sol-Gel Spin Coated TiO₂ Thin Film”, *IOSR-JAP*, Vol.6, Issue 1, ver I, pp-22-28, doi: 10.9790/4861-06112228, (2014).
- [62] R. Kumar, Narinder Arora and Navjeet Sharma, “Study of Spin Coated Titanium Dioxide Films”, Vol 13, No. 1, pp. 229-231, (2017).
- [63] A. A. Daniyan, L. E. Umoru¹ and B. Olunlade, “Preparation of nano TiO₂ thin film using spin-coating method”, *Journal of minerals and materials characterization and engineering*, Vol.1, pp. 138- 144, doi: 10.4236/jmmce.2013.14024, (2013).
- [64] K. R. Patil, S.D. Sathaye, Y.B. Kholam, S.B. Deshpande, N.R. Pawaskar and A.B. Mandale, “Preparation of TiO₂ thin films by modified spincoating method using an aqueous precursor”, *Materials Letters*, Vol. 57, pp. 1775-1780, doi: 10.1016/S0167-577X(02)01067-4, (2003).
- [65] J. Lungu, N. Ştefan, G. Prodan, A. Georgescu, A. Mandeş, V. Ciupină, I. N. Mihăilescu and M. A. Gîrţu, “Characterization of spin coated TiO₂ buffer layers for

Dye-sensitized solar cells”, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, Vol. 10, No. 3, pp. 967-976, (2015).

[66] A. K. M. Muaz, U. Hashim, Fatimah Ibrahim, K. L. Thong, Mas S. Mohktar and Wei-Wen Liu, “Effect of annealing temperatures on the morphology, optical and electrical properties of TiO₂ thin films synthesized by sol-gel method and deposited on Al/ TiO₂/SiO₂/p-Si”, Microsyst Technol, Vol. 22, pp 871-881, doi: 10.1007/s00542-015-2514-7, (2016).

[67] A. Hosseini, K. C. Icli and H. H. Güllü, “Preparation and characterization of porous TiO₂ thin films by sol-gel method for extremely thin absorber – ETA solar cell applications”, Turkish journal of Science & techonology, Vol. 8, No. 2, pp. 69-79, (2013).

[68] T. Vasuki, M. Saroja, M. Venkatachalam and S.Shankar, “Preparation and characterization of TiO₂ thin films by spin-coating method”, Journal of nanoscience and nano technology, Vol. 2, Issue 6, pp. 728-731, (2014).

[69] T.S. Senthil, N. Muthukumarasamy, S. Agilan, M. Thambidurai and R. Balasundaraprabhu, “Preparation and characterization of nanocrystalline TiO₂ thin films”, Materials Science and engineering B, Vol. 174, pp. 102-104, doi: 10.1016/j.mseb.2010.04.009, (2010).

[70] V. Zharvan, Risqa Daniyati¹, Nur Ichzan AS¹, Gatut Yudoyono¹ and Darminto, “Study on Fabrication of TiO₂ Thin Films by Spin-coating and their Optical Properties”, AIP Conference Proceedings 1719, 030018, doi: 10.1063/1.4943713, (2016).

[71] P.S.M. Saad, H. B. Sutan, S. S. Shariffudin, H. Hashim, and U. M. Noor, “TiO₂ thin film via sol-gel method: investigation on molarity effect”, Materials Science and Engineering, Vol 99, doi: 10.1088/1757-899X/99/1/012006, (2015).

[72] G. A. Tompsett, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney, J. B. Metson, K. A. Rodgers and J. M. Seakins, “The Raman Spectrum of Brookite, TiO₂ (Pbca, z = 8)”, Journal of Raman Spectroscopy, Vol. 26, pp. 57-62, doi: 10.1002/jrs.1250260110, (1995).

- [73] V. Allodi, S. Brutti, M. Giarola, M. Sgambetterra, M. Assunta Navarra, S. Panero and G. Mariotto, “Structural and Spectroscopic Characterization of a Nanosized Sulfated TiO₂ Filler and of Nanocomposite Nafion Membranes”, *Polymers*, Vol. 8, 68; doi: 10.3390/polym8030068, (2016).
- [74] Jacob R. Jokisaari, Dylan Bayerl, Kui Zhang, Lin Xie, Yuefeng Nie, Darrell G. Schlom, Emmanouil Kioupakis, George W. Graham and Xiaoqing Pan, “Polarization-Dependent Raman Spectroscopy of Epitaxial TiO₂(B) Thin Films”, *Chem. Mater.*, Vol. 27, pp. 7896–7902, doi:10.1021/acs.chemmater.5b02806, (2015).
- [75] F.D. Hardcastle, “Raman Spectroscopy of Titania (TiO₂) Nanotubular Water-Splitting Catalysts”, *Journal of the Arkansas Academy of Science*, Vol. 65, (2011).
- [76] Yamaguchi, S., “Brookite film on titanium”, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 108, 302, (1961).
- [77] Srivatsa, K.M.K.; Bera, M.; Basu, A., “Pure brookite titania crystals with large surface area deposited by plasma enhanced chemical vapour deposition technique”, *Thin Solid Films*, Vol. 516, pp. 7443–7446, doi: 10.1016/j.tsf.2008.02.002, (2008).
- [78] J. Kučírek, “Optical Constants of Thin Oxide Films on Titanium”, *Phys. B*, Vol. 23, pp.1382–1394, doi: 10.1007/BF01586527, (1973).
- [79] Andreeva V. V., Alekseeva E. L., “Oxidation of Titanium, Zirconium, Molybdenum and certain alloys”, *Journal-of-applied-chemistry of the USSR*, Vol. 35, issue 6, pp. 1137-1175, (1962).
- [80] Waber J. T., “On the Cubic Law of Oxidation, *The Journal of Chemical Physics*”, Vol. 20, pp. 734-735, doi: 10.1063/1.1700525, (1952).
- [81] Menard R. C., “Optical Measurement of Oxide Thickness on Titanium”, *J. Opt. Soc. Am.* Vol. 52, pp. 427- 431, doi: 10.1364/JOSA.52.000427, (1962).
- [82] Sedláček V., “Titan a jeho slitiny”. SNTL, Praha (1963).
- [83] F. Argall, “Switching phenomena in titanium oxide thin films”, *Solid State Electronics*, Vol.11, pp. 535-541, doi: 10.1016/0038-1101(68)90092-0, (1968).

- [84] B.J. Choi, D.S. Jeong, S.K. Kim, C.Rohde, S. Choi, J.H. Oh, H.J. Kim, C.S. Hwang, K. Szot, R. Waser, B. Reichenberg, and S. Tiedke, “Resistive switching mechanism of TiO₂ thin films grown by atomic-layer deposition”, *Journal Of Applied Physics*, Vol. 98, 033715, doi: 10.1063/1.2001146, (2005).
- [85] Doo Seok Jeong, Herbert Schroeder, and Rainer Waser, “Coexistence of Bipolar and Unipolar Resistive Switching Behaviors in a Pt/TiO₂/Pt Stack”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol. 10, Issue 8, G51-G53, doi: 10.1149/1.2742989, (2007).
- [86] R. Stanley Williams, “How we found the missing memristor”, *IEEE Spectrum*, doi: 10.1109/MSPEC.2008.4687366, (2008).
- [87] Nadine Gergel-Hackett, Behrang Hamadani, Barbara Dunlap, John Suehle, Curt Richter, Christina Hacker, and David Gundlach, “A Flexible Solution-Processed Memristor”, *IEEE Electron Device Letters*, Vol. 30, Issue 7, pp. 706–708, doi 10.1109/LED.2009.2021418, (2009).
- [88] Qiangfei Xia, J. Joshua Yang, Wei Wu, Xuema Li, and R. Stanley Williams, “Self-Aligned Memristor Cross-Point Arrays Fabricated with One Nanoimprint Lithography Step”, *Nano Lett.*, Vol. 10, pp. 2909–2914, doi: 10.1021/nl1017157, (2010).
- [89] Shuang Pi, Peng Lin, and Qiangfei Xia, “Cross point arrays of 8 nm × 8 nm memristive devices fabricated with nanoimprint lithography”, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, Vol. 31, (6), doi: 10.1116/1.4827021, (2013).
- [90] Chun-Tse Chou, Boris Hudec, Chung-Wei Hsu, Wei-Li Lai, Chih-Cheng Chang, Tuo-Hung Hou, “Crossbar array of selector-less TaO_x/TiO₂ bilayer RRAM”, *Microelectronics Reliability*, Vol. 55, pp. 2220–2223, doi: 10.1016/j.microrel.2015.04.002, (2015).
- [91] H. Kim, H. Nili, M. R. Mahmoodi, and D. B. Strukov, “4K-Memristor Analog-Grade Passive Crossbar Circuit”, *Analog-Grade Passive Memristive Circuit*, (2019).

- [92] P. A. Korzhavyi and B. Johansson, "Literature review on the properties of cuprous oxide Cu_2O and the process of copper oxidation", Technical Report TR-11-08, (2011).
- [93] Y. Wang, S. Lany, J. Ghanbaja, Y. Fagot-Revurat, Y. P. Chen, F. Soldera, D. Horwat, F. Mücklich and J. F. Pierson, "Electronic structures of Cu_2O , Cu_4O_3 , and CuO : A joint experimental and theoretical study", *Physical Review B: Condensed matter and materials physics*, American Physical Society, Vol. 94, (24), pp. 245418, doi: 10.1103/PhysRevB.94.245418, (2016).
- [94] P. A. Korzhavyi and B. Johansson, "Literature review on the properties of cuprous oxide Cu_2O and the process of copper oxidation", Technical Report SKB-TR-11-08, (2011).
- [95] J. H. Park and K. Natesan, "Oxidation of Copper and Electronic Transport in Copper Oxides", *Oxidation of Metals*, Vol. 39, Nos. 5/6, doi: 10.1007/BF00664664, (1993).
- [96] B.J Hansen, H. L. Chan, J. Lu, G. Lu and J. Chen, "Short-circuit diffusion growth of long bi-crystal CuO nanowires", *Chemical Physics Letters*, Vol. 504, pp. 41-45, doi: 10.1016/j.cplett.2011.01.040, (2011).
- [97] H. Wieder and A. W. Czanderna, "The oxidation of copper films to $\text{CuO}_{0.67}$ ", *J. Phys. Chem.*, Vol. 66, PP. 816-821, doi: 10.1021/j100811a010, (1962).
- [98] W.G. Frankenburg, "Advances in Catalysis and Related subjects", Vol. V. Elsevier (1953).
- [99] Bardeen. J.W., Brattain W.H. and Shockley W., "Investigation of oxidation of copper by use of radioactive Cu tracer", *J. Chem. Phys.* Vol.14, p.714, doi: 10.1063/1.1724091, (1946).
- [100] Cabrera N. and Mott N.F., "Theory of oxidation of metals", *Repts. Prog. Phys.*, Vol. 12, Issue 1, pp. 163-184, doi: 10.1088/0034-4885/12/1/308, (1949).
- [101] Rhodin, T. N., Jr., "Low temperature oxidation of copper.II. Reaction Rate Anisotropy", *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 73, number 7, pp. 3143-3146, doi:10.1021/ja01151a042, (1951).

- [102] Frank, F. C., and Van der Merwe, J. H., “One-dimensional dislocations” I. Static theory, Proc. Roy. Soc., A198, 205, doi: 10.1098/rspa.1949.0095, (1949).
- [103] P. Kofstad, “High Temperature Corrosion”, Elsevier Applied Science, doi: 10.1007/1-4020-7860-9_10, (1988).
- [104] F.Jensen, F. Besenbacher, E.L. Laegsgaard, and I. Stensgaard, “Dynamics of oxygen-induced reconstruction of Cu(100) studied by scanning tunneling microscopy”, Physical Review B, Vol. 42, No. 14, doi: 10.1103/PhysRevB.42.9206, (1990).
- [105] M. Kittel, M. Polcik, R. Terborg, J.-T. Hoeft, P. Baumgärtel, A.M. Bradshaw, R.L. Toomes, J.-H. Kang, D.P. Woodruff, M. Pascal, C.L.A. Lamont, E. Rotenberg, “The structure of oxygen on Cu(100) at low and high coverages”, Surface Science, Vol. 470, pp. 311-324, doi: 10.1016/S0039-6028(00)00873-6, (2001).
- [106] M. J. Harrison, D. P. Woodruff, J. Robinson, D. Sander, W. Pan, and J. Kirschner, “Adsorbate-induced surface reconstruction and surface-stress changes in Cu(100)/O: Experiment and theory”, Physical Review B, Vol. 74, 165402, doi: 10.1103/PhysRevB.74.165402, (2006).
- [107] Tanaka K., Fujita T. and Okawa Y., “Oxygen induced order–disorder restructuring of a Cu (100) surface”, Surface Science, Vol. 401, pp. L407–L412, doi: 10.1016/S0039-6028(97)01011-X, (1998).
- [108] N. Reinecke and E. Taglauer, “The kinetics of oxygen-induced faceting of Cu (115) and Cu (119) surfaces”, Elsevier, Surface Science, Vol. 454–456, pp. 94-100, doi: 10.1016/S0039-6028(00)00272-7. (2000).
- [109] Besenbacher F and Nørskov J K, “Oxygen chemisorption on metal surfaces: General trends for Cu, Ni and Ag”, Progress in Surface Science, Vol. 44, Issue 1, pp. 5-66, doi: 10.1016/0079-6816(93)90006-H, (1993).
- [110] Coulman D. J., Wintterlin J., Behm R. J. and Ertl G., “Novel mechanism for the formation of chemisorption phases: The (2×1)O-Cu(110) “added row” reconstruction”, Physical Review Letters, Vol. 64, pp. 1761–1764, doi: 10.1103/PhysRevLett.64.1761, (1990).

- [111] T. Matsumoto, R.A. Bennett b, P. Stone b, T. Yamada c, K. Domen and M. Bowker, “Scanning tunneling microscopy studies of oxygen adsorption on Cu (1 1 1)”, *Surface Science*, Vol. 471, pp. 225-245, doi: 10.1016/S0039-6028(00)00918-3, (2001).
- [112] E. L. Cook, “Model for the resistive-conductive transition in reversible resistance switching solids”, *J. Appl. Phys.*, Vol. 41, 551, doi: 10.1063/1.1658711, (1970).
- [113] M. J. Zarabi and M. Satyam, “Switching in copper oxide”, *J. Appl. Phys.*, Vol. 45, 775, doi: 10.1063/1.1663317, (1974).
- [114] Y. Yang and S.W. Rhee, “Effect of electrode material on the resistance switching of Cu₂O film”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 91, 232907, doi: 10.1063/1.2822403, (2007).
- [115] Bharti Singh, B.R. Mehta, “Relationship between nature of metal-oxide contacts and resistive switching properties of copper oxide thin film based devices”, *Elsevier, Thin solid films*, Vol. 569, pp. 35-43, doi: 10.1016/j.tsf.2014.08.030, (2014).
- [116] Dongsoo Lee, Dong-jun Seong, Inhwa Jo, F. Xiang, R. Dong, Seokjoon Oh, and Hyunsang Hwang, “Resistance switching of copper doped MoO_x films for nonvolatile memory Applications”, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 90, 122104, doi: 10.1063/1.2715002, (2007).
- [117] S.O. Kang, S. Hong, J. Choi, J.S. Kim, I. Hwang, I.S. Byun, Y.S. Kim, W. Kim and B.H. Park, “Layer to island growth of electrodeposited Cu₂O films and filamentary switching in single-channeled grain boundaries”, *J. Appl. Phys.*, Vol, 107, 053704, doi: 10.1063/1.3310805, (2010).
- [118] Z. Fan, X. Fan, A. Le, and L. Dong, “Resistive Switching in Copper Oxide Nanowirebased Memristor”, 12th IEEE International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO), pp.1-4, doi: 10.1109/NANO.2012.6322196, (2012).
- [119] Yong Huang, Zihan Shen, Ye Wu, Meiqiu Xie, Yanqiang Hu, Shufang Zhang, Xiaoqin Shi, and Haibo Zeng, “CuO/ZnO memristors via oxygen or metal migration controlled by electrodes”, *AIP Advances* 6, 025018, doi: 10.1063/1.4942477, (2016).

- [120] M.H. Ani, F. Helmi, S. H. Herman and S. Noh, “Resistive switching of Cu/Cu₂O junction fabricated using simple thermal oxidation at 423 K for memristor application”, *Material Science and Engineering*, 290, doi:10.1088/1757-899X/290/1/012088, (2018).
- [121] T.-N. Fang, S. Kaza, S. Haddad, A. Chen, Y.C.J. Wu, Z. Lan, S. Avanzino, D. Liao, C. Gopalan, S. Choi, S. Mahdavi, M. Buynoski, Y. Lin, C. Marrian, C. Bill, M. VanBuskirk and M. Taguchi, “Erase Mechanism for Copper Oxide Resistive Switching Memory Cells with Nickel Electrode”, *Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet.*, 789, doi: 10.1109/IEDM.2006.346731, (2006).
- [122] S. Zou, P. Xu, and M.C. Hamilton, “Resistive switching characteristics in printed Cu/CuO/(AgO)/Ag memristors”, *Organic and inorganic circuits and devices*, issue 49-13, doi: 10.1049/el.2013.1302, (2013).
- [123] P. Yan, Y. Li, Y.J. Hui, S.J. Zhong, Y.X. Zhou, L. Xu, N. Liu, H. Qian, H.J. Sun and X.S. Miao, “Conducting mechanisms of forming-free TiW/Cu₂O/Cu memristive devices”, *Applied Physics Letters*, Vol. 107, 083501, doi: 10.1063/1.4928979, (2015).
- [124] Muhammad Khalid, “Review on Various Memristor Models, Characteristics, Potential Applications, and Future Works”, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, Vol.20, pages 289–298, doi: 10.1007/s42341-019-00116-8, (2019).
- [125] A.G. Radwan and M.E. Fouda, “On the mathematical modeling of memristor, memcapacitor and meminductor”, *Studies in Systems, Decision and Control*, Vol. 26, Springer, doi: 10.1007/978-3-319-17491-4, (2015).
- [126] Joglekar, Y., Wolf, S., “The elusive memristor: properties of basic electrical circuits”, *Eur. J. Phys.* 30(4), 661, doi: 10.1088/0143-0807/30/4/001, (2009).
- [127] Biolek, Z., Biolek, D., Biolkova, “V. SPICE model of memristor with nonlinear dopant drift”, *Radioengineering*, vol. 18, no. 2, p. 210 – 214 (2009).
- [128] Prodromakis, T., Peh, B.P., Papavassiliou, C., Toumazou, C., “A Versatile memristor model with nonlinear dopant kinetics”, *IEEE Trans. Electron Devices* 58(9), 3099, doi: 10.1109/TED.2011.2158004, (2011).

- [129] Yu, J., Mu, X., Xi, X., Wang, S., “A Memristor Model with Piecewise Window Function”, *Radioengineering* 22(4), 969 (2013).
- [130] Matthew D. Pickett, Dmitri B. Strukov, Julien L. Borghetti, J. Joshua Yang, Gregory S. Snider, Duncan R. Stewart, a_ and R. Stanley Williams, “Switching dynamics in titanium dioxide memristive devices”, *Journal Of Applied Physics* 106, 074508, doi: 10.1063/1.3236506, (2009).
- [131] Simmons, J.G., “Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film”, *J. Appl. Phys.* 34(6), 1793, doi: 10.1063/1.1702682, (1963).
- [132] Kvatinsky S., Friedman E., Kolodny A. and Weiser U., “TEAM: ThrEshold Adaptive Memristor Model”, *IEEE Trans. Circuits Syst. I: Regul. Pap.* 60(1), 211, doi: 10.1109/TCSI.2012.2215714, (2013).
- [133] Elwakil, A., Fouda, M., Radwan, A., “A Simple Model of Double-Loop Hysteresis Behavior in Memristive Elements”, *IEEE Trans. Circuits Syst. II: Express Br.* 60(8), 487, doi: 10.1109/TCSII.2013.2268376, (2013).
- [134] C. Yakopcic, T.M. Taha, G. Subramanyam, R.E. Pino and S. Rogers, “A Memristor device model”, *IEEE Electron Device Letters*, Vol. 32, No. 10, doi: 10.1109/LED.2011.2163292, (2011).

Capítulo 2.- Fabricación de películas delgadas y arreglos crossbar.

En el presente capítulo se describen de manera detallada los métodos y los procedimientos utilizados para la fabricación de los dispositivos memristivos.

2.1.- Introducción.

La fabricación de dispositivos memristivos en forma de arreglos crossbar brinda ventajas como: mayor densidad de empaquetamiento, menor consumo de potencia al disminuir el área de los dispositivos, pero lo más importante es una mejor uniformidad del desempeño eléctrico de los dispositivos debido a que todos se encuentran fabricados en un área más pequeña sobre la misma capa activa.

La estructura denominada crossbar-array, consiste en un arreglo matricial de dispositivos memristores basados en óxido metálico (TiO_2 , CuO), como se muestra en la figura 2.1. La estructura está conformada por tres capas: metal/óxido/metal, cada capa puede ser depositada mediante diferentes métodos (pulverización catódica, evaporación en cañón de electrones, sol-gel spin-coating, etc.) sobre un sustrato aislante.

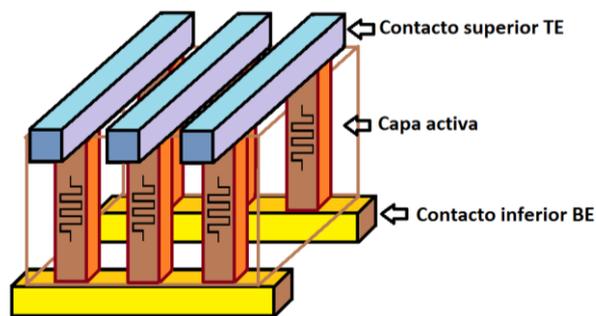


Figura 2.1.- Estructura crossbar-array.

La reproducibilidad de los dispositivos es de suma importancia debido a su variedad prometedora de aplicaciones en diversas áreas, memorias RAM no volátiles [1,2], aplicaciones lógicas [3], filtros adaptables [4], conexiones sinápticas de redes neuronales [5], etc.

Las películas activas de los dispositivos se fabricaron mediante diversos métodos. En el caso de TiO_2 , el primer método fue oxidación térmica de una película delgada de titanio depositada por cañón de electrones. Tras ser depositada dicha película se oxidó dentro de un horno dentro de una cámara cerrada con un flujo de nitrógeno y oxígeno bajo

condiciones de tiempo y temperatura de oxidación controladas (sección 2.3). El segundo método fue el depósito de una película delgada por el método Sol-gel spin-coating. Se depositó una solución de isopropóxido de titanio con diferentes concentraciones molares. Posterior al depósito se realizó un presecado de la capa activa y finalmente se oxidó dentro de un horno cerrado con una atmósfera de nitrógeno y oxígeno bajo condiciones controladas de tiempo y temperatura de oxidación (sección 2.4).

Para el caso de los dispositivos de CuO, se obtuvieron películas delgadas mediante dos métodos, en el primero se oxidaron térmicamente láminas de cobre pulidas previamente dentro de un horno cerrado con una atmósfera de nitrógeno y oxígeno, el tiempo y temperatura de oxidación fueron establecidos (sección 2.5).

En el segundo método se depositó mediante pulverización catódica (sputtering) una película de cobre, posteriormente se oxidó térmicamente dentro de un horno cerrado bajo condiciones controladas de temperatura y tiempo, con una atmósfera definida de nitrógeno y oxígeno (sección 2.6).

Una vez caracterizada la capa activa se procedió a realizar el arreglo crossbar usando los parámetros que dieron mejores resultados en los experimentos de depósito de las capas activas (sección 2.5). Para ello se fabricaron mascarillas para el proceso de fotolitografía que se detallará más adelante.

Para el arreglo crossbar, se depositó una película metálica de Au por evaporación en cañón de electrones sobre un sustrato de vidrio, después se procedió a definir los contactos inferiores BE mediante un proceso de fotolitografía, después se depositó la capa activa de Cu por medio de pulverización catódica (sputtering) y se oxidó térmicamente en un horno cerrado con atmósfera de nitrógeno y oxígeno con un tiempo establecido por las condiciones óptimas previamente obtenidas de las pruebas preliminares.

Finalmente se depositó una película metálica de Ag por evaporación en cañón de electrones y mediante el proceso de fotolitografía se definieron los contactos superiores TE, los cuales cuentan con una disposición perpendicular a los contactos inferiores, el proceso detallado se describe más adelante en la sección 2.6.

Tanto los contactos superiores como los inferiores cuentan con un recuadro de mayor área (pad) en un extremo de cada línea para colocar las puntas de prueba. Las

intersecciones entre las líneas de contactos inferiores y superiores definen el área de cada dispositivo.

La reproducibilidad del comportamiento eléctrico está correlacionada con: la síntesis de la capa activa, su estructura cristalina, su composición química y fuertemente con su espesor, el cual deberá ser del orden de nanómetros. El desempeño eléctrico de cada dispositivo se evaluó mediante el análisis de su curva corriente-voltaje.

El espesor de la capa activa afecta significativamente la respuesta eléctrica de los dispositivos, en algunos casos el comportamiento de conmutación resistiva puede atenuarse o no presentarse. En nuestro caso hemos observado dicho fenómeno en dispositivos con una película activa del orden de micrómetros de espesor. Un reto principal radica en producir una película de óxido con un espesor y propiedades homogéneas que sean controlables. En particular, un perfil de concentración de oxígeno homogéneo en toda el área de la muestra es también de capital importancia. Por estas razones, la oxidación de la capa activa se realizó en un horno cerrado con una atmósfera controlada de nitrógeno y oxígeno.

2.1.1.-Proceso de limpieza substratos.

Para el proceso de limpieza de substratos se siguieron los siguientes pasos. En un sistema de limpieza ultrasónico se colocaron las muestras dentro de diferentes soluciones durante un periodo de 15 minutos en cada paso. Comenzando con agua desionizada, xileno, acetona, Alcohol etílico, y nuevamente agua desionizada. Después de cada inmersión las muestras se secaron con nitrógeno.

2.2.- Dispositivos basados en TiO₂ obtenido por oxidación térmica.

Para la síntesis de los dispositivos basados en óxido de titanio, se depositó una película delgada de Au (100 nm) por evaporación en cañón de electrones sobre un substrato SiO₂ (300 nm)/Si tipo-n orientación (100), esta capa fue utilizada como contacto inferior BE, posteriormente se enmascaró un área rectangular en un extremo para poder acceder al contacto inferior BE, para esto se utilizó cinta de poliamida.

La capa activa se depositó evaporando una película de Ti (100 nm) en el cañón de electrones, se oxidó térmicamente sobre una plancha caliente dentro de una cámara cerrada con atmósfera constante de nitrógeno (95%) y oxígeno (5%). La razón de esto fue para delimitar la cantidad de oxígeno que se integra a la capa de óxido y de esa forma controlar la razón de crecimiento del óxido.

El espesor de la película de óxido se ajustó mediante la temperatura y el tiempo de oxidación. Los espesores de las capas fueron medidos mediante perfilometría y elpisometría.

Finalmente, los contactos superiores TE se depositaron a través de una mascarilla, evaporando una película metálica de Au (100 nm) por medio del cañón de electrones.

2.3.- Muestras de prueba.

Inicialmente se fabricaron estructuras de prueba, las cuales contaban con un contacto inferior común BE, y cada dispositivo fue definido mediante el área del contacto superior TE, figura 2.2.

Se cortaron substratos cuadrados ($1 \times 1 \text{ cm}^2$) de silicio tipo-n, orientación (100) con una capa de SiO_2 (300 nm) que fueron sometidos a un proceso de limpieza (sección 2.1.1).

El contacto inferior (BE) se depositó evaporando una película de 100 nm de Au por medio del cañón de electrones sobre la capa de SiO_2 . Se enmascaró un área rectangular en un extremo para acceder al contacto BE. Posteriormente para la capa activa, se evaporó una película de Ti (100 nm) en el cañón de electrones, y se oxidó térmicamente sobre una plancha caliente dentro de una cámara cerrada a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 minuto con una atmósfera oxidante de nitrógeno (95%) y oxígeno (5%).

Los contactos superiores (TE) fueron depositados evaporando una película de Au (100 nm) en cañón de electrones, a través de una mascarilla metálica con perforaciones cuadradas de $200 \times 200 \text{ }\mu\text{m}^2$.

En la figura 2.2 se observa un esquema del corte transversal de la estructura de los dispositivos.

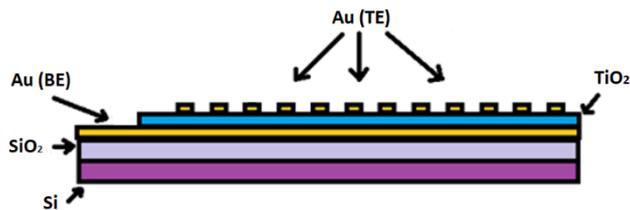


Figura 2.2.- Estructura de los memristores de prueba basados en TiO₂.

2.4.- Películas delgadas de TiO₂ por el método de sol-gel spin-coating.

Sol-gel spin-coating es un método utilizado para producir películas delgadas y uniformes. Las condiciones del depósito pueden modificar el espesor, la uniformidad y rugosidad superficial.

Debido a que la solución aplicada sobre la muestra es distribuida vía fuerza centrífuga, una velocidad alta resulta en el adelgazamiento de la película. El espesor de la película también puede ser controlado por la viscosidad de la solución. La rugosidad superficial puede ser modificada mediante la atmósfera, temperatura y tiempo de oxidación.

En conjunto estos factores determinan la calidad, uniformidad y también la fase obtenida en cada película. Variando los parámetros se logró obtener películas uniformes con espesores menores a los obtenidos por oxidación térmica (65 nm, por elipsometría).

Para preparar la solución se utilizaron los siguientes precursores: 10 ml de etanol (CH₃CH₂OH), 1 ml de ácido acético (CH₃COOH) y 1.25 ml de isopropóxido de titanio TTIP (C₁₂H₂₈O₄Ti). Esta solución se preparó en concentración 0.4 molar.

La solución fue elaborada siguiendo la referencia [6], a 10 ml de etanol en un vaso de precipitados, se agrega 1 ml de ácido acético mientras se encuentra en agitación magnética por un período de 15 minutos, posteriormente se agrega por goteo 1.25 ml de isopropóxido de titanio (0.4 molar) y se mantiene en agitación durante 15 minutos más, finalmente se deja reposar. Esta solución puede depositarse inmediatamente o dejarla reposar (aging) durante uno o dos días, de acuerdo con otros autores [7]. Cuando la solución se torna transparente está lista para ser depositada.

Sobre un substrato cuadrado de SiO₂/Si (1x1cm²) sometido a una limpieza previa, se depositó una película de Au (100 nm) por evaporación en cañón de electrones, posteriormente se enmascaró un área rectangular con cinta de poliamida y se depositó la solución en un sistema spinner a una velocidad de ~5640 rpm durante 15 segundos.

Posteriormente se realizó un presecado sobre una plancha caliente a $\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (medida con un termopar) por 15 minutos en atmósfera ambiente. Finalmente se oxidaron térmicamente las películas sobre una plancha caliente en una cámara cerrada a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una atmósfera oxidante (nitrógeno 95% y oxígeno 5%) durante un período de 30 minutos (figura 2.3).

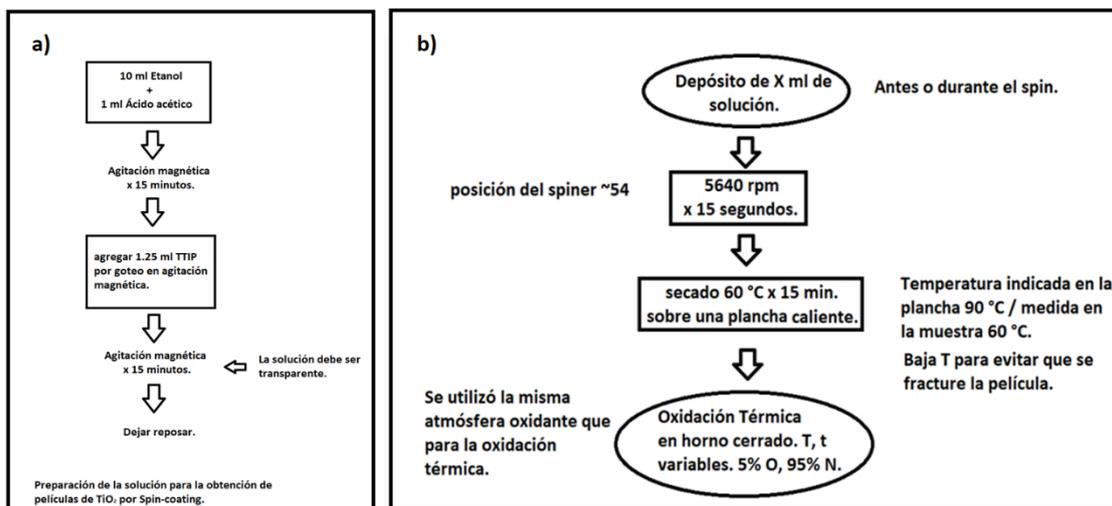


Figura 2.3.- a) Esquema de preparación de la solución, b) Método de fabricación de películas de TiO₂ por spin-coating.

Un análisis de la morfología superficial de las películas por medio de AFM nos indica que la superficie es bastante lisa presentando una rugosidad RMS de $\sim 1.3\text{ nm}$. Las películas depositadas a una velocidad menor a $\sim 2500\text{ rpm}$ y concentración 0.04 molar de TTIP (0.125 ml) presentaron espesores de $\sim 280\text{ nm}$ y rugosidades promedio de $\sim 1\text{ nm}$. Utilizando una concentración 0.4 molar de TTIP (1.24 ml) con una velocidad de depósito $\sim 5640\text{ rpm}$ se obtuvieron películas más compactas y delgadas con espesores de $\sim 185\text{ nm}$. Esto se concluyó de las mediciones con perfilometría y AFM.

Probando una solución 0.03 molar de TTIP (0.094 ml) y depositando con una micropipeta $2\text{ }\mu\text{l}$ antes de la rotación de la muestra con una velocidad $\sim 16000\text{ rpm}$ durante 30 segundos, presecado a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 15 minutos y oxidando a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 1 hora, se obtuvieron películas con espesores de $\sim 30\text{ nm}$ (medidos por perfilometría).

Las capas activas de TiO₂ obtenidas por ambos métodos fueron caracterizadas por diversas técnicas (Espectroscopía Raman, XRD, mediciones de espesor por perfilometría, mediciones de rugosidad en AFM) y el comportamiento eléctrico de los

dispositivos memristivos correspondiente fue comparado mediante mediciones I-V. Los resultados se muestran en el capítulo 3.

2.5.- Obtención de estructuras con películas delgadas de CuO_x.

Se fabricaron estructuras de prueba mediante la oxidación térmica de láminas de cobre comerciales con un área 1x1 cm² y grosor de ~ 1mm. Las láminas fueron pulidas con pasta para pulir metales (Brasso) hasta lograr un acabado tipo espejo. Después se sometieron a un proceso de limpieza (sección 2.1.1).

Las láminas se oxidaron a 200, 250 y 320 °C en atmósfera ambiente durante 1 hora. Posteriormente se colocaron los contactos superiores (TE) con pintura de plata sobre la superficie del óxido, el proceso de curado se realizó a 100 °C durante 1 minuto en una plancha caliente. Para el contacto inferior (BE) se utilizó el sustrato sin oxidar (Cu), se removió una parte de la capa de óxido lijando una esquina. En la figura 2.4 podemos observar la estructura de los dispositivos, así como también una fotografía de los mismo.

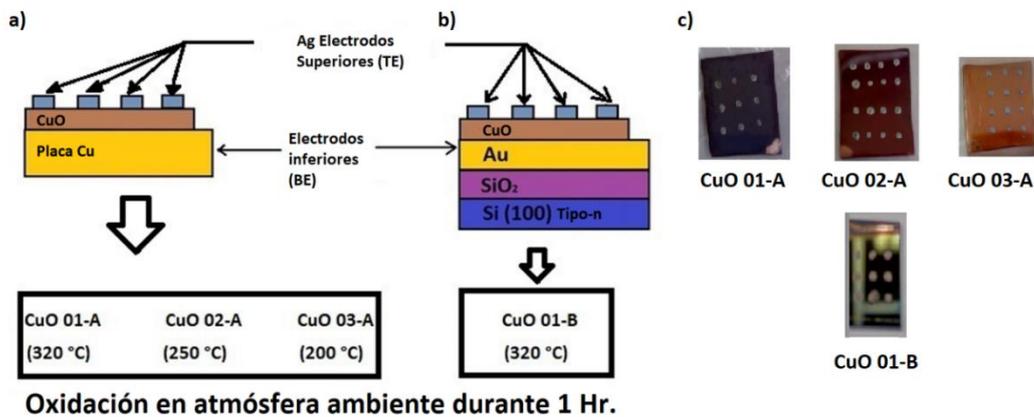


Figura 2.4.- Estructuras de dispositivos memristivos basados en óxido de cobre, a) estructuras grupo-A, b) estructura-B y c) fotografía de los dispositivos.

El método de oxidación térmica nos permitió controlar el espesor de la capa de óxido, además de asociar la estructura interna con la temperatura a la cual se realizó.

Con el fin de delimitar el tamaño de la capa activa propusimos delimitar el espesor de la capa de metal a oxidar, pudiendo entonces mediante tiempos suficientemente largos de tratamiento térmico y/o temperaturas variables, cambiar su estructura. Por lo tanto, se realizó una segunda estructura (CuO 01-B). Se depositó para ello una capa metálica con

un espesor de unas decenas de nanómetros sobre un sustrato de SiO₂/Si, limitando así el espesor del óxido producido también.

Para la segunda estructura se utilizó un sustrato de silicio tipo-n con orientación (100) de área 1x1 cm² con una capa de SiO₂ (300 nm), se sometió a un proceso de limpieza (sección 2.1.1). Se depositó una película delgada de Au (pureza 99.99%) de 100 nm por medio de evaporación con cañón de electrones como contacto inferior (BE). Para acceder al contacto inferior (BE) se enmascaró una zona rectangular de la película de Au, posteriormente se depositó una capa de Cu de ~60 nm de espesor por medio de pulverización catódica (sputtering). El blanco de Cu (Kurt J. Lesker 2'') utilizado cuenta con una pureza de (99.999%), se utilizó una fuente DC a una potencia de 50 watts con un flujo de argón 20%. La película de Cu se oxidó térmicamente a 320°C sobre una plancha caliente durante 1 hora en atmósfera ambiente. Se colocaron los contactos superiores TE con pintura de plata sobre la capa de óxido de cobre, estos contactos fueron sometidos a un proceso de curado sobre una plancha caliente a 100 °C durante 1 minuto.

2.6.- Fabricación de arreglos crossbar basados en CuO.

Durante la fabricación de los arreglos crossbar se requirieron varios ensayos hasta obtener los dispositivos finales (presentados), la problemática presentada durante la fabricación fue diversa. Comenzando con la limpieza (sección 2.1.1), al realizarse en varias etapas, estas afectaron a los contactos inferiores, desprendiéndolos del sustrato total o parcialmente. Con respecto a la capa activa, al depositar películas de Cu con espesores de 500 nm sobre los contactos inferiores, y su posterior proceso de oxidación térmica, estos comenzaron a desprenderse debido a las tensiones de red entre los materiales. Otro factor que también provocó fracturas en las películas fue el choque térmico tras aumentar la temperatura de oxidación de manera abrupta, por lo que se realizó de forma gradual. Los procesos de grabado de los contactos metálicos requirieron un manejo adecuado para evitar un ataque químico excesivo que elimine totalmente la capa metálica. De la experiencia adquirida fue posible fabricar los dispositivos presentados en este trabajo.

Las estructuras crossbar se realizaron utilizando substratos de vidrio con un área de $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ aproximadamente. El proceso de limpieza usado es el mencionado en la sección 2.1.1. Las líneas que conectan a los dispositivos tienen una longitud de 0.9 cm y ancho de $200 \text{ }\mu\text{m}$, cuentan con un pad cuadrado para contactar de $800 \times 800 \text{ }\mu\text{m}^2$ de área. El área de cada dispositivo es de $200 \times 200 \text{ }\mu\text{m}^2$.

Para los contactos inferiores BE, se evaporó una película de Au de 100 nm de espesor por medio de cañón de electrones. Mediante fotolitografía se definieron los motivos y posteriormente se grabaron las líneas verticales que configuran los contactos inferiores BE. Las mascarillas utilizadas se observan en la figura 2.5.

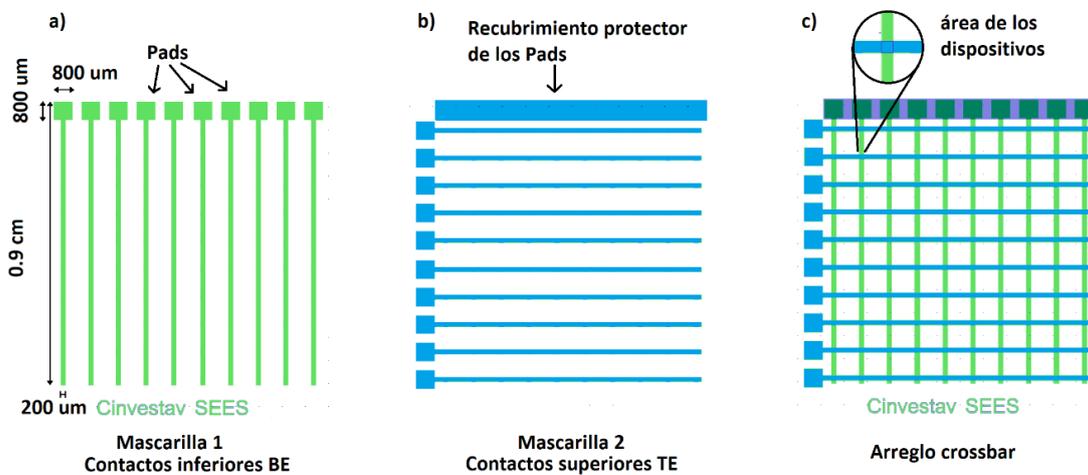


Figura 2.5.- Mascarillas para fotolitografía. a) contactos inferiores BE, b) contactos superiores, c) arreglo crossbar.

El proceso completo de fotolitografía (figura 2.6) se describe a continuación.

En el sistema de spin-coating, se coloca la muestra (Au/SiO₂/Si), se aplica una película de resina fotosensible positiva sobre la superficie de la muestra a 4000 rpm durante 20 segundos. Se coloca la muestra en un horno cerrado a una temperatura de $90 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 20 minutos.

Posteriormente se coloca la mascarilla con los motivos (contactos inferiores BE) sobre la muestra y se expone la fotoresina a radiación UV durante 5 segundos en una máquina alineadora. A continuación, se sumerge la muestra en una solución reveladora de KOH + H₂O (1:100) durante 10 segundos eliminando la resina expuesta a la radiación UV y dejando los motivos protegidos con la fotoresina. Se hace un recocido final a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 20 minutos para endurecer la resina.

El decapado químico del metal (Au) se realizó con una solución de KI+I₂+H₂O (4:2:10), las cantidades usadas fueron, KI (20 g), I₂ (10 g) y H₂O (50 ml), sumergiendo la muestra durante ~40 segundos. Para detener el decapado se sumerge la muestra en agua desionizada. Después se seca con nitrógeno.

Un nuevo proceso de limpieza para eliminar la fotoresina de los motivos es el siguiente: sumergir la muestra en acetona pura unos segundos y posteriormente en agua desionizada, después secar con nitrógeno.

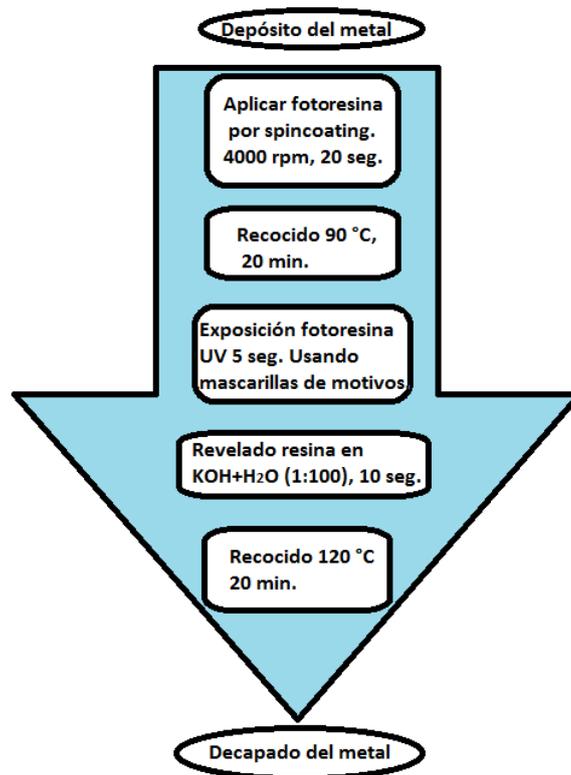


Figura 2.6.- Esquema del proceso de fotolitografía.

Previo al depósito de la capa activa se enmascararon los pads con cinta de poliamida para protegerlos de que se depositara material de la capa activa sobre estos.

Para la capa activa, se depositó una película de Cu mediante pulverización catódica (sputtering) con una potencia de 50 Watts DC y un flujo de argón 20%. Se probaron diferentes espesores (100, 200 y 500 nm).

La oxidación se llevó a cabo durante 2.5 horas para asegurar que la capa metálica se oxidara completamente. La atmósfera en el proceso de oxidación fue de nitrógeno 80% y oxígeno 20%. La temperatura de oxidación se incrementó gradualmente en intervalos de 20 °C hasta alcanzar la temperatura de 320 °C para evitar que las tensiones de red entre el sustrato y las capas metálicas provocaran fracturas de la capa activa o desprendimiento de ésta. Al finalizar la oxidación, la temperatura se disminuyó gradualmente para evitar un choque térmico que provocara el desprendimiento de la capa de óxido.

Previo al depósito de los contactos superiores TE se enmascararon los pads inferiores con cinta de poliamida para evitar que la capa activa cubriera los pads, posteriormente se depositó por evaporación una película de Ag (100 nm) en el cañón de electrones. Los contactos superiores TE se definieron utilizando el mismo procedimiento fotolitográfico con una segunda mascarilla.

El grabado de los contactos superiores TE se realizó por decapado químico sumergiendo la muestra en ácido nítrico (concentración de 70%) durante 1 minuto a temperatura ambiente. El decapado se detuvo sumergiendo la muestra en agua desionizada, se enjuagó y se secó con nitrógeno. Finalmente, la muestra se sometió a un proceso de limpieza para eliminar la resina. La figura 2.7 muestra los dispositivos finales.

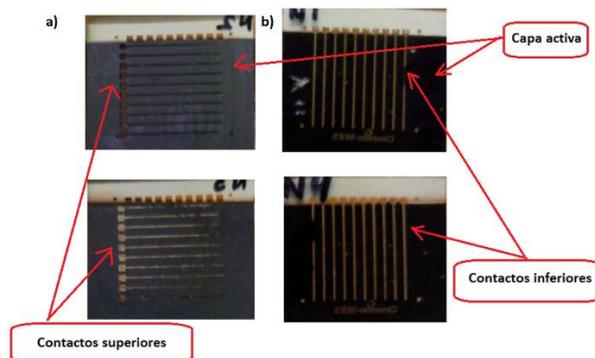


Figura 2.7.- Estructura final de los dispositivos crossbar basados en CuO. a) contactos superiores y b) contactos inferiores.

En la figura 2.7 a) vemos la parte superior e inferior de los dispositivos, en b) observamos la parte inferior de los dispositivos, también se aprecia que la capa de Cu se oxidó completamente. Cuatro muestras iguales fueron fabricadas con el procedimiento previamente mencionado (N1, N2, N3 y N4).

Se realizaron diversas pruebas para mejorar el comportamiento eléctrico de los dispositivos variando el espesor (100, 200 y 500 nm) del metal depositado (Cu). En el capítulo 3 se muestran los resultados de los dispositivos con el mejor comportamiento eléctrico.

Dentro de las dificultades observadas la principal radica en la reproducibilidad del comportamiento eléctrico de los dispositivos. Otra de las dificultades presentadas fue encontrar un espesor óptimo de la capa activa, ya que al fabricar las estructuras crossbar se presentaron problemas de adherencia entre las diversas capas generadas debido a las tensiones de red entre estas como consecuencia de los diversos procesos de fabricación.

Tras hacer varios intentos probando diferentes espesores de la capa activa finalmente se logró fabricar arreglos crossbar de 10x10 dispositivos con una capa activa de espesor de ~200 nm y área de 200x200 μm^2 , los cuales presentaron comportamiento memristivo.

2.7.- Conclusiones.

En el presente trabajo se logró fabricar dispositivos memristores discretos basados en CuO y TiO₂. Diferentes métodos fueron utilizados para la obtención de la capa activa. Los dispositivos que presentaron mejor comportamiento eléctrico fueron los de CuO, por lo que se prosiguió a fabricar los arreglos crossbar en base a los resultados obtenidos de CuO.

Diversos problemas se presentaron en cuanto a la fabricación de los arreglos crossbar, sin embargo, fue posible realizar las estructuras y obtener el efecto memristivo.

Referencias.

[1] A. Chen, Sameer Haddad, Yi-Ching (Jean) Wu, Tzu-Ning Fang, Zhida Lan, Steven Avanzino, Suzette Pangrle, Matthew Buynoski, Manuj Rathor, Wei (Daisy) Cai, Nick Tripsas, Colin Bill, Michael VanBuskirk, and Masao Taguchi, "Non-Volatile Resistive Switching for Advanced Memory Applications", IEEE Int. Electron Devices Meet. IEDM Technol. Dig., pp. 746-749, doi: 10.1109/IEDM.2005.1609461, (2005).

- [2] I. G. Baek, D. C. Kim, M. J. Lee, H.-J. Kim, E. K. Yim, M. S. Lee, J. E. Lee, S. E. Ahn, S. Seo, J. H. Lee, J. C. Park, Y. K. Cha, S. O. Park, H. S. Kim, I. K. Yoo, U-In Chung, J. T. Moon and B. I. Ryu , “Multi-layer Cross-point Binary Oxide Resistive Memory (OxRRAM) for Post-NAND Storage Application”, IEEE Int. Electron Devices Meet. IEDM Technol. Dig., p. 750, doi: 10.1109/IEDM.2005.1609462, (2005).
- [3] J. Borghetti, G. S. Snider, P. J. Kuekes, J. J. Yang, D. R. Stewart, and R. S. Williams, “Memristive Switches Enable 'Stateful' Logic Operations via Material Implication”, Nature 464, pp. 873-876, doi: 10.1038/nature08940, (2010).
- [4] Driscoll, T., Quinn, J., Klein, S., Kim, H. T., Kim, B. J., Pershin, Y. V., Di Ventra, M., & Basov, D. N., “Memristive adaptive filters”., Applied Physics Letters, Vol. 97(9), pp. 093502-1 - 093502-3., doi: 10.1063/1.3485060, (2010).
- [5] Sung Hyun Jo, Ting Chang, Idongesit Ebong, Bhavitavya B. Bhadviya, Pinaki Mazumder, and Wei Lu, “Nanoscale Memristor Device as Synapse in Neuromorphic Systems”, Nano Lett., Vol. 10, pp.1297–1301, doi: 10.1021/nl904092h, (2010).
- [6] P. Malliga, J. Pandiarajan, N. Prithivikumaran, N. Prithivikumaran and Karupathevar Neyvasagam ., “Influence of Film Thickness on Structural and Optical Properties of Sol-Gel Spin Coated TiO₂ Thin Film”, IOSR-JAP, Vol.6, Issue 1, Ver I, pp-22-28, doi: 10.9790/4861-06112228, (2013).
- [7] A. K. M. Muaz, “Effect of annealing temperatures on the morphology, optical and electrical properties of TiO₂ thin films synthesized by sol-gel method and deposited on Al/ TiO₂/SiO₂/p-Si”, Microsyst Technol, 22, pp. 871-881, doi: 10.1007/s00542-015-2514-7 (2016).

Capítulo 3.- Caracterización.

3.1.- Introducción.

Para evaluar las propiedades de las diferentes películas obtenidas por los métodos mencionados en el capítulo 2, se realizaron diferentes caracterizaciones. Los espesores de algunas películas preliminares fueron medidos mediante elipsometría y perfilometría.

Para conocer su composición química las películas de óxido fueron estudiadas con espectroscopía Raman, difracción de rayos X (XRD). El análisis FIB-SEM se utilizó para observar la estructura interna de los dispositivos. Se realizaron mediciones I-V para observar el comportamiento memristivo y posteriormente evaluarlo mediante un análisis estadístico.

3.2.- Películas de óxido de titanio obtenidas por oxidación térmica.

Para la obtención de las películas delgadas de TiO_2 se probaron diferentes condiciones de síntesis, entre ellas se varió la temperatura de oxidación (450, 550 y 600 °C), el tiempo de oxidación (1, 30 y 60 minutos), y la atmósfera oxidante (nitrógeno 10% / oxígeno 90%, nitrógeno 95% / oxígeno 5%). El sustrato utilizado fue SiO_2/Si tipo-n con orientación (100).

Las pruebas preliminares sirvieron para obtener películas delgadas y uniformes de TiO_2 , posteriormente se realizaron mediciones eléctricas I-V para observar el comportamiento memristivo (lazos de histéresis) y la reproducibilidad eléctrica, características de los dispositivos memristores. Se realizaron aproximadamente 75 muestras de las cuales se midieron algunos dispositivos de cada una. Se realizaron 100 mediciones I-V consecutivas a cada dispositivo medido. Tras las mediciones se determinó que las muestras que presentaron una reproducibilidad y estabilidad del comportamiento eléctrico (lazos de histéresis similares con ligera degradación) se obtuvieron con las siguientes condiciones: la oxidación de la capa activa se realizó a 550 °C durante 1 minuto en una atmósfera oxidante (nitrógeno 95% y oxígeno 5%), el espesor de la capa de óxido medido fue de ~65 nm.

La tabla 3.1 muestra las condiciones generales de las muestras de óxido de titanio obtenidas por oxidación térmica presentadas en esta sección:

Oxidación térmica				
Muestra	Espesor (nm)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	N ₂ , O ₂ (%)
M0034	60	500	4	95, 5
M0045	66.9	550	1	95,5
M0047	64.9	550	1	95,5
M0070	65.7	600	30	95, 5
M0071	66	600	30	10, 90
M0072_C	61	550	30	95, 5
M0072_C2	-	550	60	95, 5
M0072_C3	-	550	90	95, 5
M0075_C	75	450	30	95, 5
M0076	61.4	550	30	95, 5

Tabla 3.1.-Características de las muestras de óxido de titanio.

3.2.1.- Elipsometría.

Mediante las mediciones de elipsometría se obtuvieron los espesores de las capas de óxido de las muestras con mejor comportamiento eléctrico, además de sus constantes ópticas. La tabla 3.2 muestra los promedios y las desviaciones estándar de 5 mediciones realizadas en diferentes puntos de cada muestra, las mediciones se hicieron con luz de dos longitudes de onda $\lambda_1=633$ nm. y $\lambda_2=824$ nm.

Muestra No.	Promedio (5 mediciones)	Desviación estándar
TiO₂_M0045		
Espesor	66.92 nm	4.1
n (633 nm)	2.42	0.03
k (633 nm)	-0.03	0.01
n (824 nm)	2.38	0.06
k (824 nm)	0	0
TiO₂_M0047		
Espesor	64.93 nm	1.33
n (633 nm)	2.43	0.01
k (633 nm)	-0.06	0
n (824 nm)	2.37	0.02
k (824 nm)	-0.01	0

Tabla 3.2.- Espesores y constantes ópticas medidos con elipsometría.

La capa de óxido de titanio cuenta con un espesor promedio de \sim (65 - 67) nm. Los espesores cuentan con una desviación estándar máxima de \sim 4 nm. Para M0045 el espesor se encuentra entre 62.82 y 71.02 nm, mientras que para M0047 se encuentra entre 63.6 y 66.26 nm. Los valores de las constantes ópticas se encuentran dentro de los reportados en la literatura [1].

3.2.2.- Espectroscopía Raman.

Se realizaron mediciones de espectroscopía Raman a diferentes muestras para observar la composición de fases. La figura 3.1 muestra los espectros Raman de muestras obtenidas variando los parámetros de temperatura, tiempo de oxidación y concentración de oxígeno.

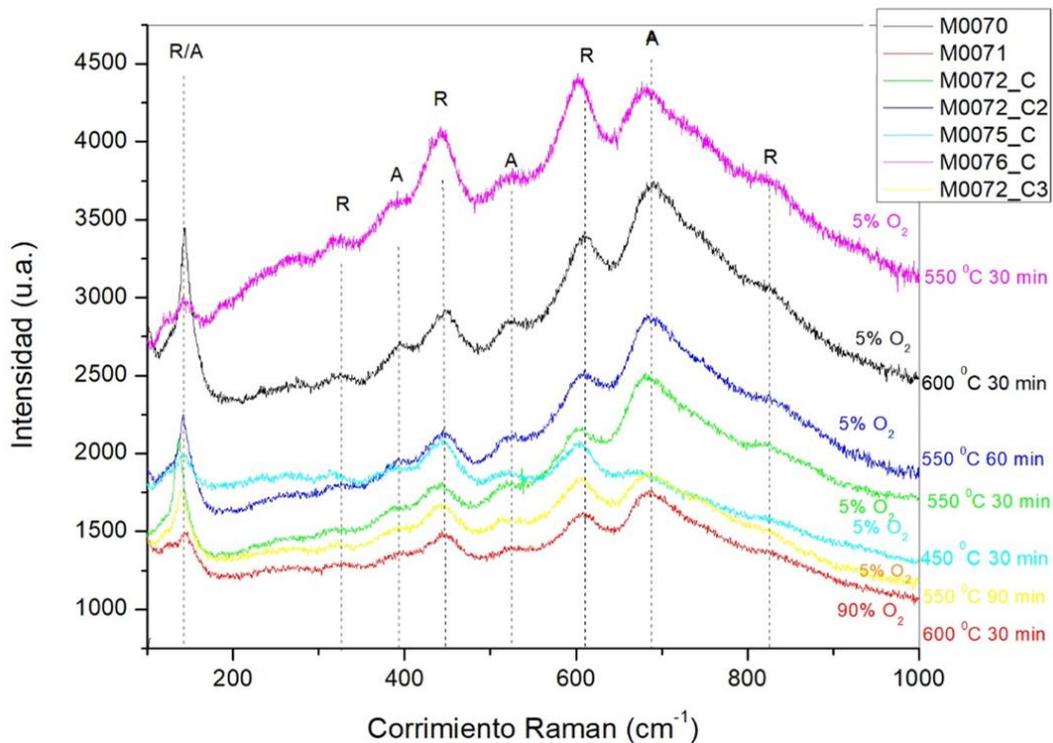


Figura 3.1.- Espectros Raman de distintas películas de TiO₂ obtenidas por medio de oxidación térmica, variando el tiempo, la temperatura de oxidación y la concentración de oxígeno.

En general podemos observar los modos vibracionales correspondientes a una mezcla de fases: Rutilo y Anatasa. También se observa la presencia de la fase Rutilo a baja

temperatura (450 °C), mientras que en la literatura se reporta su aparición a partir de 700 °C en adelante [2].

La fase Anatasa cuenta con 6 modos vibracionales conocidos: 144, 197, 399, 513, 519 y 641 cm^{-1} . No se observaron los picos ubicados en 197 y 513 cm^{-1} , el pico ubicado en 691 cm^{-1} se encuentra presente. Para Rutilo los modos vibracionales se encuentran ubicados en: 143, 447, 612 y 826 cm^{-1} , el modo vibracional ubicado en 325 cm^{-1} se encuentra presente [2-5].

La figura 3.2 muestra los espectros Raman obtenidos de las muestras M0045 y M0047 (550 °C, 1 min.) cuyos espesores promedio se encuentran entre 65 y 67 nm; los espectros muestran 3 fases de TiO_2 . Los modos vibracionales corresponden a Brookita [6] en 172 cm^{-1} , TiO_2 -B o bronce [7,8] en 310 cm^{-1} y TiO_2 Rutilo [9] en 443 y 608 cm^{-1} .

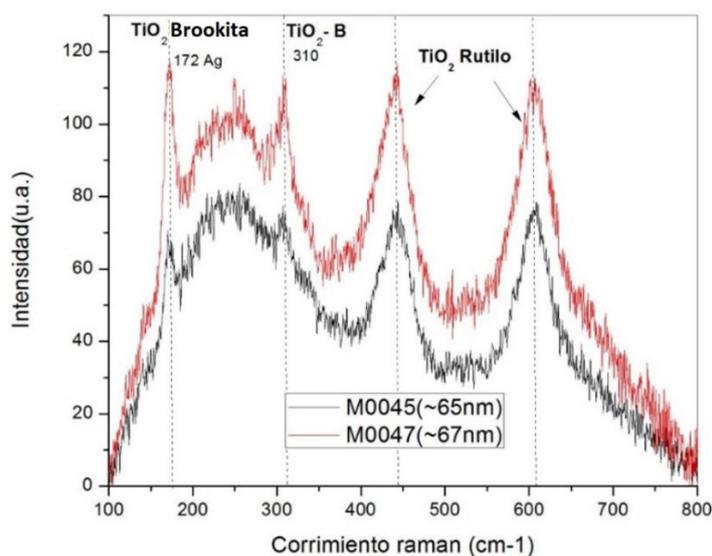


Figura 3.2.- Espectros Raman de las muestras M0045, M0047 (550°C, 1 min.).

3.2.3.- Difracción de rayos X (XRD).

En la figura 3.3 se observa el espectro rayos X para una muestra (M0034) con espesor de ~60 nm la cual exhibe las fases Rutilo y Anatasa de TiO_2 , siendo consistente con los resultados de la espectroscopía Raman.

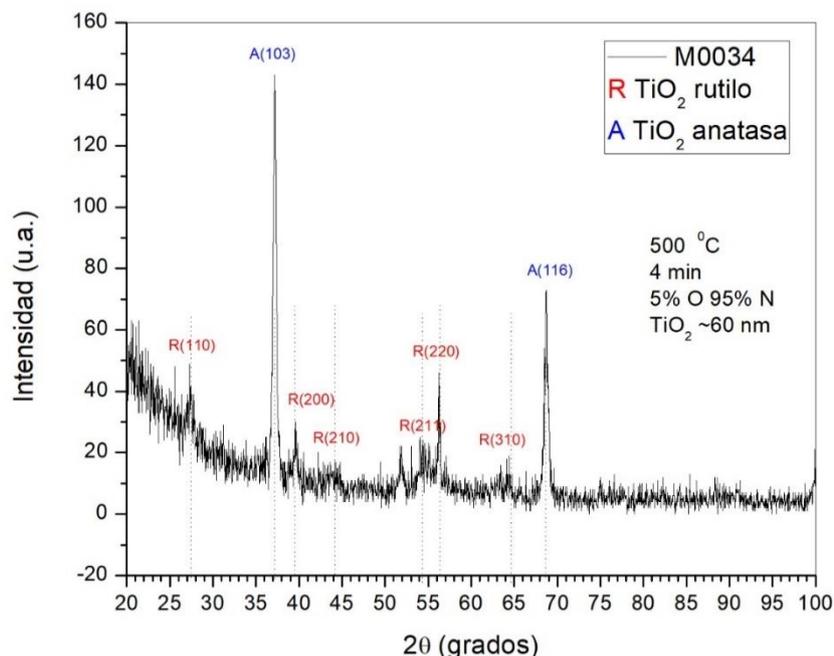


Figura 3.3.- Análisis XRD para una muestra de TiO₂ oxidada térmicamente (500 °C, 4 min.).

Los picos característicos de la fase Rutilo se encuentran ubicados en 27.46°, 39.7°, 44.14°, 54.1°, 56.26° y 64.42°, los picos correspondientes a Anatasa en 37.18° y 68.74°. Las cartas cristalográficas utilizadas en este análisis fueron: ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) 98-008-5494, 98-003-1064, 98-005-3997, 98-008-5494.

Utilizando la ecuación de Scherrer podemos calcular el tamaño de grano en cada fase. Para la fase Anatasa el tamaño de grano corresponde a 18.5 nm, mientras que para la fase Rutilo es 28.8 nm, obtenidos de los picos 37.18° y 56.26° respectivamente.

3.2.4.- Mediciones I-V.

Se usó un equipo Keithley 4200 SCS Semiconductor Parameter Analyzer para realizar las mediciones I-V; se aplicaron 10 ciclos consecutivos de voltaje con una onda senoidal de amplitud $\pm 5V$ en cada dispositivo. La señal es generada digitalizando una señal senoidal con una resolución de 4096 puntos por ciclo con una frecuencia de 1/37 Hertz. La polarización se definió aplicando la terminal positiva en el contacto inferior y la terminal negativa en el contacto superior, comenzando con voltajes positivos.

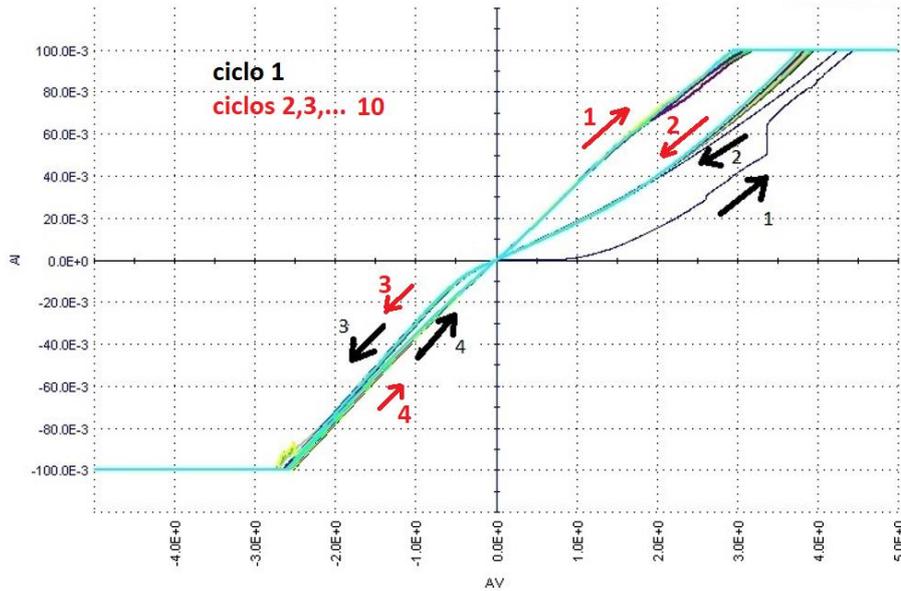


Figura 3.4.- Lazos I-V típicos de un dispositivo de la muestra M0045. Primer ciclo (flechas negras), ciclos subsiguientes (flechas rojas).

En la figura 3.4 se observa un primer lazo de formación (flechas en color negro) que posteriormente establecen el comportamiento reproducible (flechas en color rojo). También se puede observar una asimetría en cuanto al tamaño y forma de los lazos. Durante el semiciclo positivo de voltaje, el lazo se aprecia mucho más abierto que en el semiciclo negativo.

Todos los dispositivos de la muestra M0045 (550°C, 1min.) se midieron siguiendo el mismo esquema de mediciones. La mayoría (aproximadamente un 80 %) de los dispositivos presentaron algún tipo de histéresis. El resto de los dispositivos no presentó histéresis, exhibiendo un comportamiento similar al de una resistencia (lineal).

Tras haber logrado obtener esta respuesta eléctrica, fue difícil volver a reproducir los dispositivos con las mismas condiciones ya que el tiempo de oxidación es demasiado corto y hay poco control en cuanto al espesor de la capa activa. Estos resultados dieron lugar al uso de otro método de síntesis con la intención de tener un mejor control del espesor. Dicho método fue sol-gel por spin-coating.

3.3.- Caracterización de películas de TiO₂ obtenidas por spin-coating.

En esta sección se muestran las caracterizaciones realizadas a las películas obtenidas por el método sol-gel spin-coating, a continuación se muestra la tabla 3.3 con las condiciones generales de las muestras presentadas en esta sección.

Sol-Gel Spin coating						
Muestra	Espesor (nm)	Temp (°C)	Tiempo (min)	N ₂ , O ₂ (%)	TTIP (molar)	Velocidad (rpm)
SP03	-	450	60	95, 5	0.4	5640
SP04	-	550	60	95, 5	0.4	5640
SP05	-	600	60	95, 5	0.4	5640
SP09	-	700	60	95, 5	0.4	5640
SP09_3Hrs	-	700	180	95, 5	0.4	5640
SP11_3Hrs	-	600	180	95, 5	0.4	5640
SP31,33,34	150-300	500	30	95, 5	0.4	5640
SP35	180	500	120	95,5	0.4	5640
SP37	180	500	60	95, 5	0.4	5640
SP84	40	500	120	95, 5	0.04	16000
SP95	30	450	60	95, 5	0.03	16000

Tabla 3.3.-Características generales de las muestras de óxido de titanio obtenidas por sol-gel spin-coating.

3.3.1- Espectroscopía Raman.

Para la obtención de películas delgadas de TiO₂ por el método de spin-coating se probaron diferentes condiciones de oxidación.

Las condiciones del deposito son: las películas se depositaron sobre substratos de silicio tipo-n con orientación (100) y una capa de SiO₂ de 300 nm en atmosfera ambiente.

Primero se variaron las condiciones del tratamiento térmico para tal fin se eligieron las temperaturas de 450, 550, 600 y 700 °C y tiempos de 1 y 3 horas. La oxidación en todos los casos se realizó sobre una plancha caliente dentro de una camara cerrada con un flujo de nitrógeno 95% y oxígeno 5%. Los espectros de Raman se muestran en la figura 3.5.

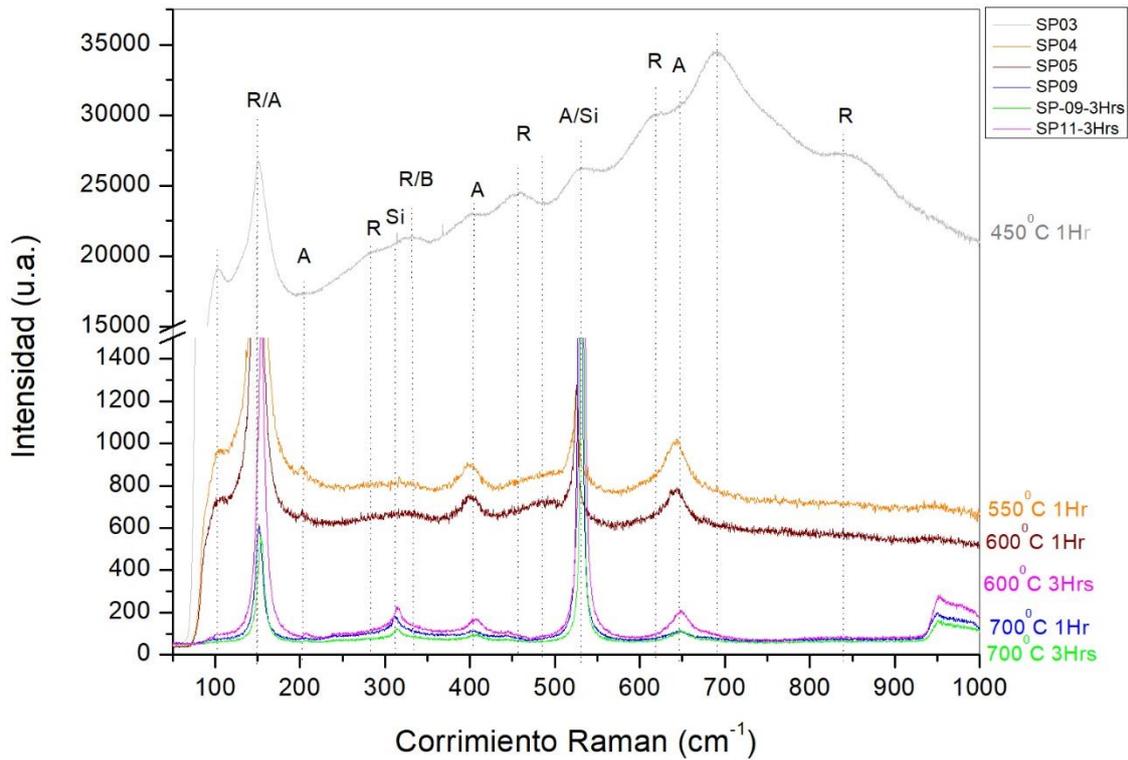


Figura 3.5.- Espectros Raman de películas obtenidas por el método de spin-coating usando la receta propuesta en [6], variando el tiempo de recocido y la temperatura. Concentración 0.4 molar de iso propóxido de titanio (TTIP).

En la figura 3.5 se observa que a 450 °C se obtuvo una mezcla de fases, Rutilo en combinación con Anatasa, inclusive a 700 °C todavía es posible observar dicha mezcla.

Los modos vibracionales correspondientes a Anatasa se localizan en: 143 (vs)E_g, 396 (m)B_{1g}, 515 (s) B_{1g}+A_{1g} y 635 (s)E_g cm⁻¹ y los correspondientes a Rutilo se encuentran en: 143 B_{1g}, 325 V16 E_g-B_{1g}, 450 (s)E_g, 608 (s)A_{1g} y 829 B_{2g} cm⁻¹ [2-5].

Posteriormente para obtener películas delgadas se probaron las siguientes condiciones de depósito y oxidación: 500 °C, 30 minutos con una concentración 0.4 molar de TTIP. Los espesores obtenidos son de alrededor de 150-300 nm (medidos por perfilometría), sobre sustratos de vidrio. La figura 3.6 muestra el espectro Raman de estas películas.

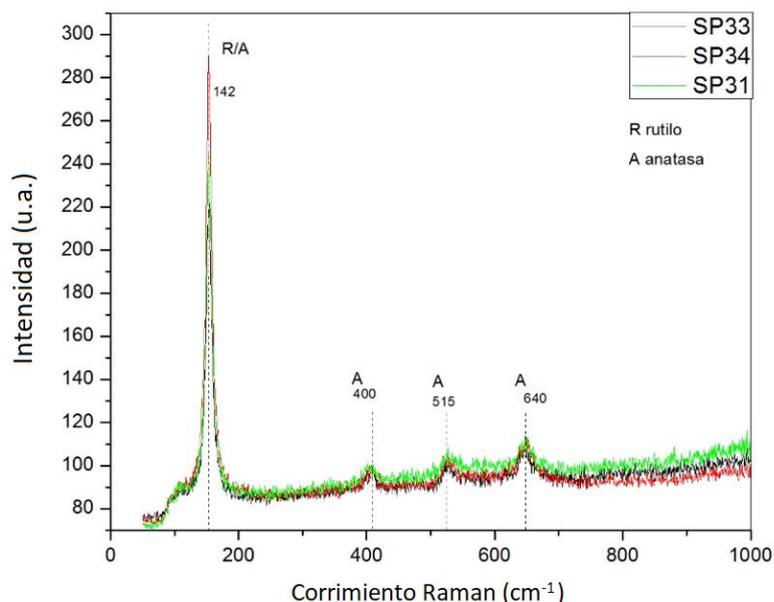


Figura 3.6.- Espectros Raman de películas de TiO₂ sobre vidrio. Nota: los picos en la gráfica están corridos a la derecha 10 cm⁻¹, concentración TTIP 0.4 molar (~150-300 nm) oxidación 500°C 30 min.

De la figura 3.6 observamos que los modos vibracionales ubicados en 400, 515 y 640 cm⁻¹ corresponden a la fase Anatasa, mientras que el de 142 cm⁻¹ puede ser atribuido a Rutilo o Anatasa de acuerdo con la literatura.

De acuerdo con trabajos previamente reportados en la literatura [2,10-19], con este método de depósito en su mayoría se obtiene la fase Anatasa TiO₂, una fase metaestable, mientras que la fase Rutilo se obtiene a temperaturas mayores de 700 °C.

3.3.2.- Difracción de rayos X (XRD).

Usando difracción de rayos X se obtiene el espectro de la figura 3.7. La muestra SP35 fue depositada sobre un sustrato Au/SiO₂/Si (100 nm de Au). Las condiciones de la solución y depósito son las mismas (0.4 molar). La oxidación se realizó a 500 °C en una atmósfera oxidante con nitrógeno 95% y oxígeno 5% incrementando el tiempo de oxidación a 2 horas. Los resultados indican que se obtuvo una mezcla de fases conteniendo Rutilo y Anatasa [20], además hay algunos picos que corresponden a Si y SiO₂. El aumento en el tiempo de oxidación sirvió para mejorar la cristalinidad de la capa activa.

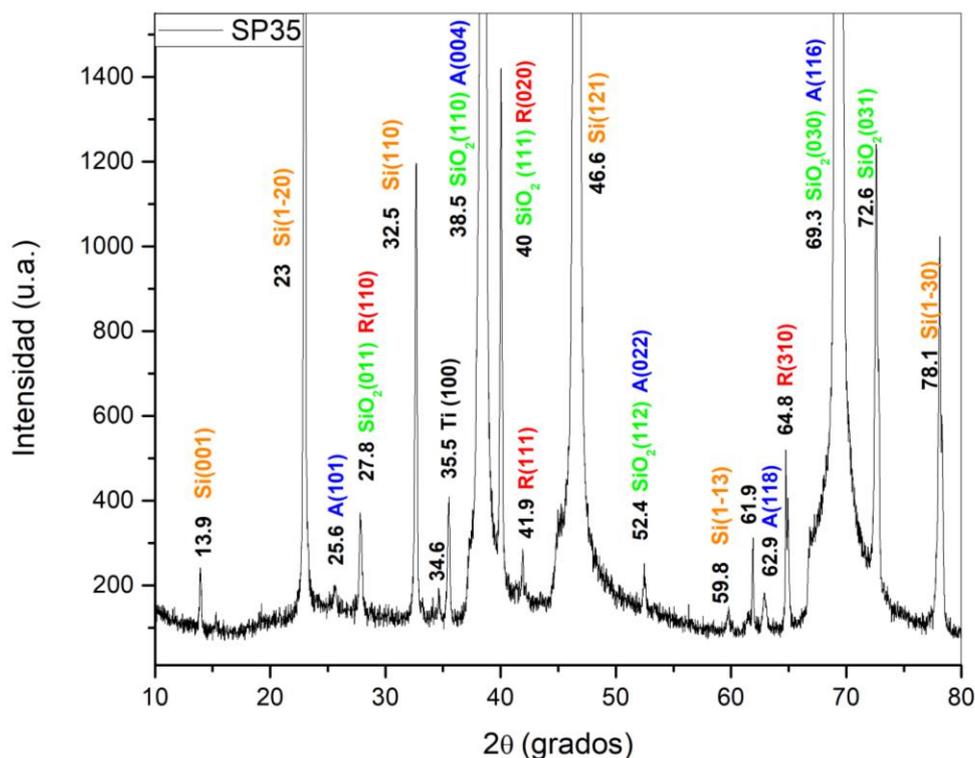


Figura 3.7.- Análisis XRD para la muestra depositada sobre sustrato de Si, con una solución 0.4 molar de TTIP.

Al igual que en las muestras obtenidas por el método de oxidación térmica, se obtuvo una mezcla de fases de Rutilo y Anatasa. Esto corrobora los resultados del análisis de espectroscopía Raman para la misma temperatura de oxidación 500°C (fig. 3.6), aunque solo se muestre un pico de Rutilo la fase se encuentra presente.

Los picos relacionados con la fase Anatasa se encuentran en: 25.6° (101), 38.5° (004), 52.4° (022), 62.9° (118) y 69.3° (116), mientras que para la fase Rutilo se localizan en: 27.8° (110), 40° (020), 41.9° (111) y 64.8° (310).

Las cartas cristalográficas utilizadas en este análisis fueron: ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) SiO₂ 98-007-9636, TiO₂ (Anatasa)98-003-1064, TiO₂ (Rutilo)98-005-3997, TiO₂ (Rutilo)98-008-5494, Ti 98-018-2732, Ti 98-018-909 y Ti 98-015-5246.

Usando la ecuación de Scherrer se calculó el tamaño de grano para cada fase, para la fase Rutilo obtenemos que es de 27.1 nm, mientras que para Anatasa es 18.6 nm, los cuales se obtuvieron de los picos 64.87 ° y 62.9 ° respectivamente.

3.3.3.- Mediciones I-V.

Los contactos usados para estas mediciones son de oro depositados a través de una mascarilla de puntos mediante el cañón de electrones, el espesor fue de 100 nm.

La figura 3.8 muestra el comportamiento eléctrico representativo de la muestra SP35. Las mediciones se realizaron en un equipo Keithley 4200 SCS Semiconductor Parameter Analyzer, aplicando una señal senoidal de $\pm 1V$ de amplitud, resolución de 4096 puntos por ciclo y frecuencia de 1/37 Hertz. La terminal positiva se colocó en el contacto inferior BE de la muestra. Las mediciones comenzaron a hacerse con voltajes positivos.

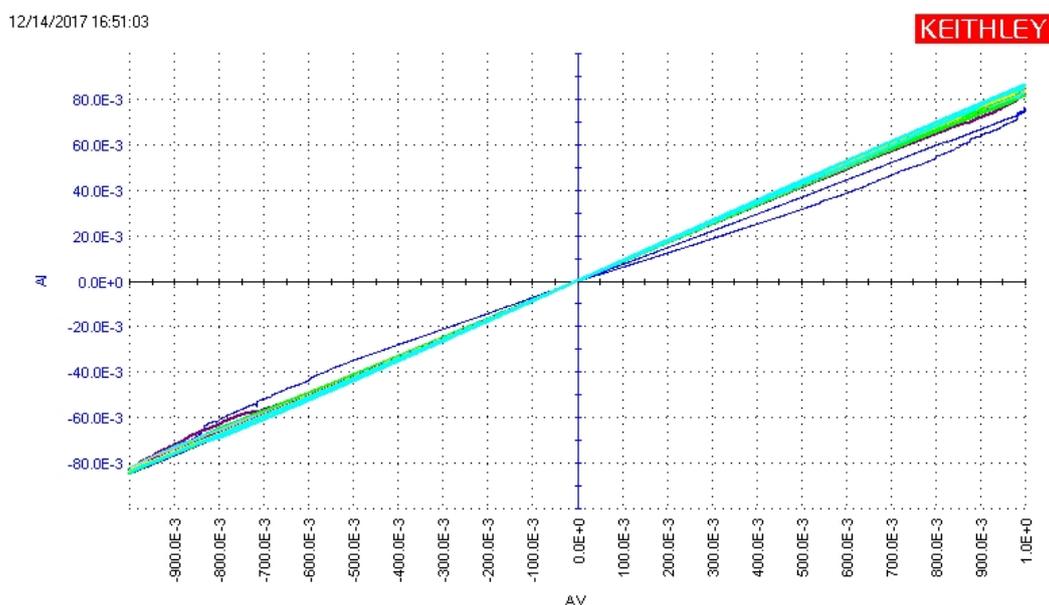


Figura 3.8.- Mediciones I-V de la muestra SP35, oxidada a 500 °C durante 2 horas, TTIP 0.4 molar, espesor ~180 nm.

De la figura 3.8 observamos que los dispositivos presentaron poca o nula histéresis, su comportamiento es lineal, similar al de un resistor. Al aumentar la amplitud de la señal no se observó ninguna mejoría respecto a la formación de la histéresis.

La figura 3.9 nos muestra el comportamiento eléctrico I-V típico de los dispositivos de una muestra cuya diferencia principal fue el tiempo de oxidación (30 min.) respecto al de la muestra sp35 (120 min.), las demás condiciones de oxidación se mantuvieron sin cambio.

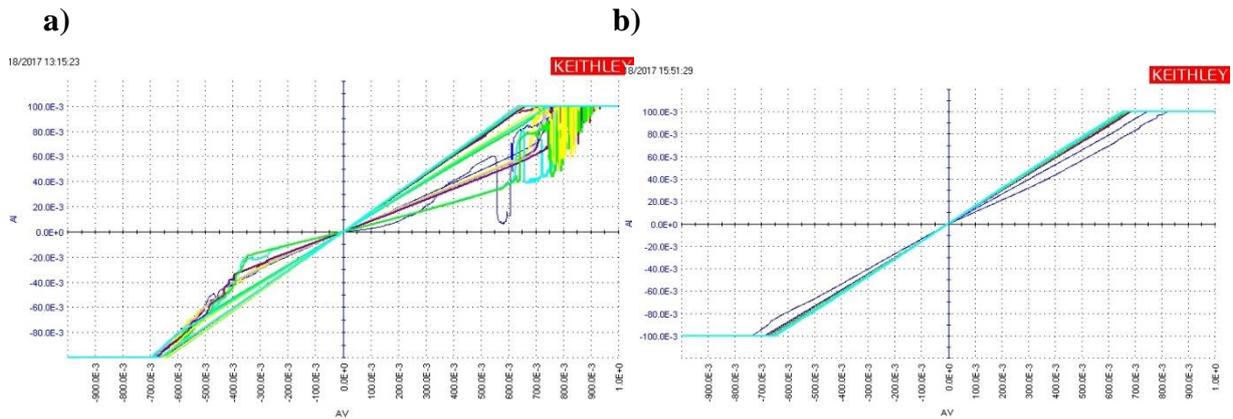


Figura 3.9.- Mediciones I-V de la muestra SP37, oxidada a 500 °C durante 30 min.
a) Primeros 10 lazos de trabajo, b) Sigüientes 10 lazos aplicados. TTIP 0.4 molar,
TiO₂ ~180 nm.

En los primeros ciclos aplicados se presentaron los lazos de histéresis, en los ciclos posteriores estos se colapsaron tendiendo a una línea recta, comportándose como un resistor. Teniendo en cuenta que la conmutación resistiva puede ser debida a la formación y ruptura de filamentos conductores (capítulo 1, sección 1.4) como fue mencionado por Choi [21], Gergel [22] y Pi [23] la degradación en el comportamiento eléctrico es indicativa de que la formación de filamentos es irreversible.

De estos dispositivos se puede concluir que el tiempo de oxidación en las muestras elaboradas por spin-coating juega un papel fundamental en el arreglo y cristalinidad, afectando directamente el comportamiento eléctrico de los dispositivos, ya que al aumentar el tiempo de oxidación se modifican las propiedades del óxido provocando que el comportamiento memristivo sea menos perceptible, siendo los dispositivos oxidados a menor tiempo los que lo exhiben mejor en la respuesta eléctrica.

Para observar el comportamiento histérico en función del espesor, se elaboraron nuevos dispositivos con diferentes espesores de capa activa, esto se logró variando la concentración molar de TTIP en la solución. La comparación del comportamiento eléctrico típico correspondiente en cada caso se muestra en la figura 3.10.

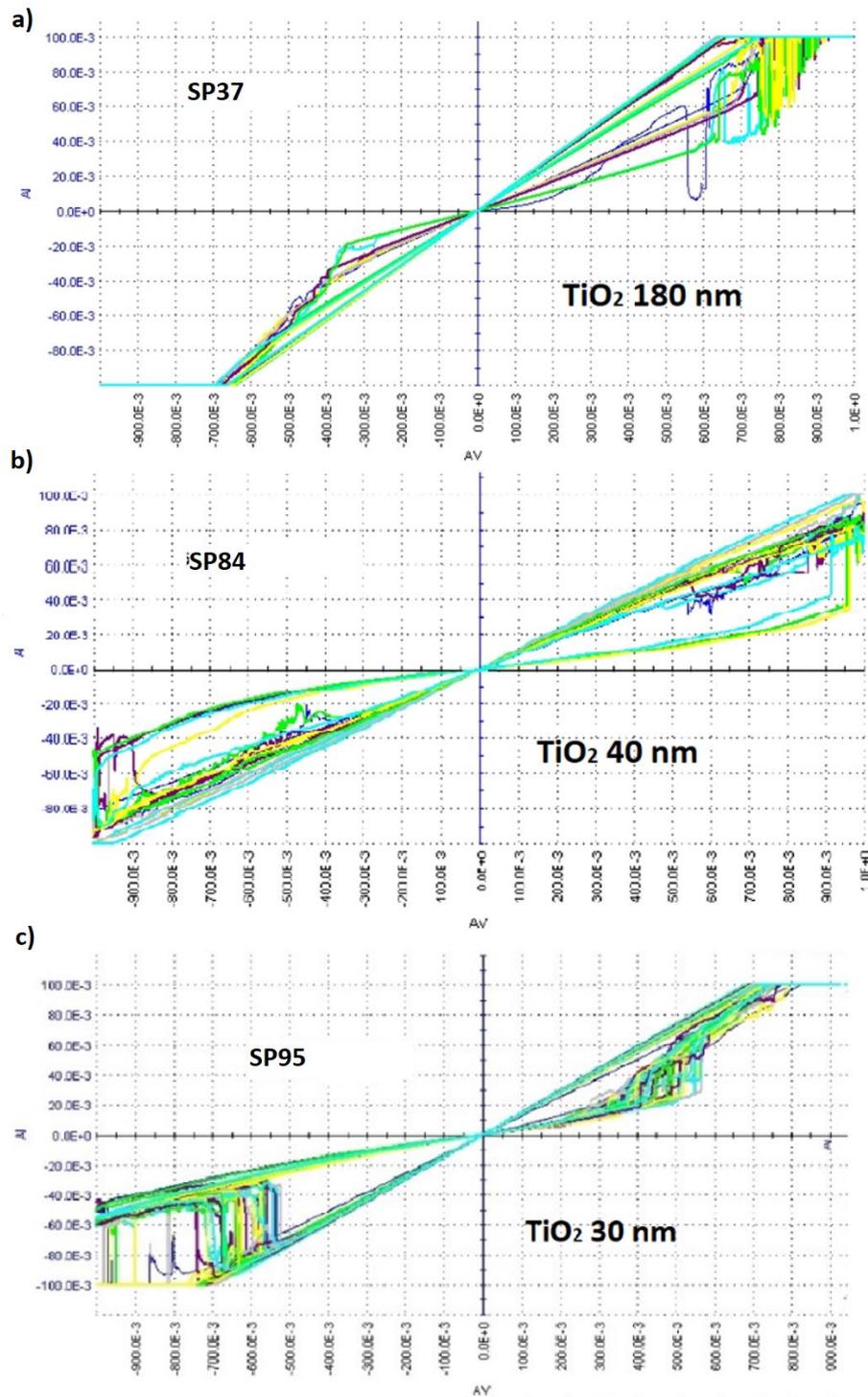


Figura 3.10.- Mediciones I-V de la muestras a) SP37 (500 °C, 30 min., TTIP 0.4 molar, TiO₂ ~180 nm), b) SP84 (500 °C, 2 hrs., TTIP 0.04 molar, TiO₂ ~40 nm) y c) SP95 (450 °C, 1 Hr., TTIP 0.03 molar, TiO₂ ~30 nm).

El comportamiento eléctrico mejoró en las muestras con menor espesor SP84 (40 nm) y SP95 (30 nm) comparado con el de una muestra SP37 de espesor (180 nm). No obstante el comportamiento entre dispositivos fue variable y exhibieron una pronta degradación.

Las mediciones tanto de espectroscopía Raman como de difracción de rayos X fueron poco satisfactorias en las muestras SP84 y SP95; no se observaron los modos vibracionales, ni los picos característicos.

Se concluye que el método utilizado para la síntesis de estos dispositivos no fue el adecuado puesto que no se logró obtener una uniformidad en cuanto al comportamiento eléctrico y la degradación se presentó más pronto comparada con los dispositivos obtenidos por oxidación térmica de películas metálicas depositadas por cañón de electrones. Tras realizar varias mediciones I-V consecutivas (más de 10 ciclos) los lazos de histeresis comenzaron a cerrarse dando lugar a la degradación de los dispositivos.

3.4.- Películas de óxido de cobre.

Como trabajo preliminar se realizaron mediciones a películas sobre dos tipos de sustratos. Las muestras se dividieron en 2 grupos; en el grupo-A tenemos a las láminas de cobre pulido, posteriormente oxidadas a diferentes temperaturas, y en el grupo-B se encuentra una película obtenida de oxidar una capa de Cu depositada por pulverización catódica (sputtering) sobre un sustrato de silicio con orientación (100) y con una capa de SiO₂ de 300 nm.

El grupo-A fue obtenido por oxidación térmica de placas de cobre a diferentes temperaturas: 200, 250 y 320 °C, el grupo-B fue obtenido sobre Au(100 nm)/SiO₂(300nm)/Si y se oxidó a 320 °C, se utilizó atmósfera ambiente para oxidarlas durante 1 hora.

3.4.1.- Espectroscopía Raman.

La figura 3.11 muestra los espectros Raman de cada muestra y los modos vibracionales relacionados con las fases Cu₂O y CuO.

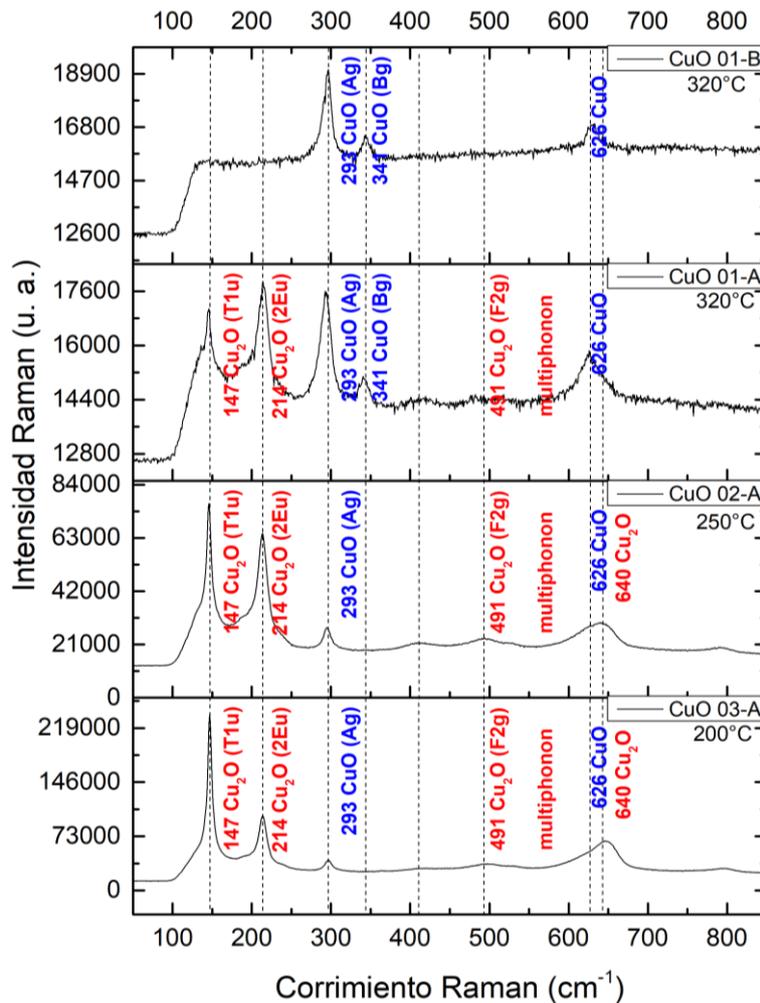


Figura 3.11.- Espectro Raman de las muestras de CuO.

Los modos vibracionales correspondientes a Cu_2O se encuentran localizados en 147, 214, 491 y 640 cm^{-1} , mientras que los que están relacionados a CuO se encuentran localizados en 293, 341 y 626 cm^{-1} [24-27].

Para las muestras del grupo-A, podemos ver que conforme la temperatura de oxidación aumenta, los modos vibracionales localizados en 147 y 214 cm^{-1} comienzan a disminuir en intensidad mientras que el modo localizado en 293 cm^{-1} se vuelve más estrecho, y el localizado en 341 cm^{-1} aparece a $320\text{ }^\circ\text{C}$.

La banda ancha que incluye los picos 626 y 640 cm^{-1} evoluciona con la temperatura, disminuyendo la altura de la componente en 640 cm^{-1} (Cu_2O) conforme la temperatura va desde $200\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $320\text{ }^\circ\text{C}$. Este hecho confirma que a la más baja temperatura de oxidación ($200\text{ }^\circ\text{C}$) la fase predominante es Cu_2O , pero a $320\text{ }^\circ\text{C}$, CuO se vuelve predominante.

En la muestra CuO 01-B, la única fase presente es CuO. Esto es debido al espesor pequeño de la capa de Cu, lo que facilita los procesos de difusión involucrados durante la oxidación y que permite una mejor formación de la fase.

Esto concuerda con los primeros reportes acerca de la transformación de fase de Cu₂O en CuO conforme la temperatura aumenta desde 300 °C hasta 400 °C [24].

3.4.2.- Difracción de rayos X (XRD).

Para confirmar la presencia de las fases de cobre observadas previamente, se realizaron estudios de difracción de rayos X, cuyos resultados se muestran en la figura 3.12 a).

En la figura 3.12 podemos ver que una mezcla de fases de CuO y Cu₂O aparece en las muestras CuO 01-A, CuO 02-A y CuO 03-A. Los picos de Cu₂O se localizan en: 29.2° (011), 36.1° (111), 42.1° (002), 61.18° (022), 73.34° (113) y 77.26° (022). Además, podemos observar la señal correspondiente al sustrato, debido a que es un material volumétrico. Para la muestra CuO 01-B se observan las señales de CuO y Au que es el contacto inferior. Los picos correspondientes a CuO se encuentran posicionados en: 35.62° (11 $\bar{1}$), 38.9° (111), 48.5° (20 $\bar{2}$), 61.62° (11 $\bar{3}$), 65.9° (02 $\bar{2}$) y 67.86° (113).

Al igual que en el estudio de espectroscopía Raman, en el análisis de rayos X podemos observar la predominancia de la fase Cu₂O a baja temperatura. Conforme ésta se incrementa, podemos ver una mezcla de ambas fases Cu₂O y CuO. Finalmente, para la muestra CuO 01-B, CuO es la fase predominante, estos hechos corroboran lo observado anteriormente.

Las cartas cristalográficas usadas en este análisis fueron ICSD (Inorganic Crystal Structure Database): 98-004-4387, 98-000-1381, y 98-003-8233.

Los tamaños de grano se calcularon usando los picos (35.62°, 36.1° y 38.9°) y la ecuación de Scherrer, los cuales se ilustran en la figura 3.12 b). Se observa que el tamaño de grano aumenta conforme la temperatura se incrementa. Para una temperatura de 200 °C el tamaño de grano de la fase CuO se encuentra alrededor de ~6.5 nm y alcanza un valor de ~12.5 nm a 320 °C. La fase Cu₂O cuenta con un tamaño de grano de ~9 nm a 250 °C, alcanzando un valor de ~12 nm a 320 °C.

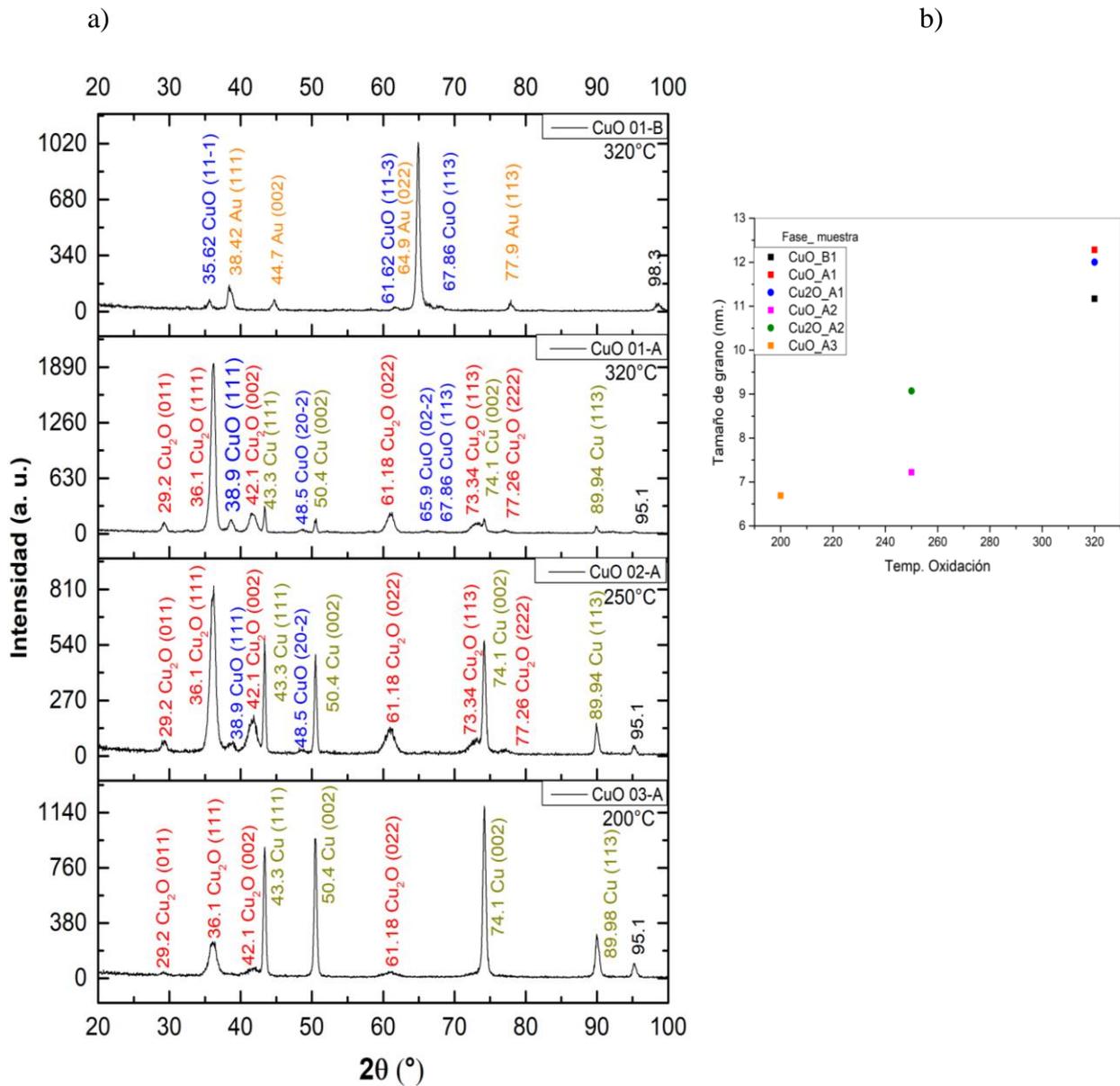


Figura 3.12.-a) Análisis XRD, b) Tamaño de grano vs temperatura de oxidación.

Generalmente el tamaño de grano aumenta conforme la temperatura se incrementa. Esto es debido a que la temperatura conduce a un incremento de la cristalinidad del material y por lo tanto aumenta el número de cristalitas. La reducción de la energía superficial es la causante de la ampliación de las fronteras de grano y consecuentemente el tamaño de las partículas se incrementa como función de la temperatura.

La formación de fases de óxido en una película de Cu es estrictamente determinada por la temperatura de oxidación, y puede ser explicada en términos de la energía de activación de la formación de la fase de óxido. El cambio en la energía libre de Gibbs (ΔG) para una reacción química está determinado por los cambios en la entalpía (ΔH),

entropía (ΔS) y la temperatura absoluta (T) como: $\Delta G = \Delta H - T(\Delta S)$, donde un incremento en la temperatura T resulta en un decremento del valor de ΔG . Una reacción solo puede ser espontánea si el valor de la energía libre de Gibbs ΔG se vuelve negativo. Por lo tanto, el inicio de la formación de una capa de Cu_2O a temperatura ambiente, durante la exposición de una película de Cu al aire, indica que el valor de ΔG es negativo para la formación de Cu_2O . Sin embargo, el proceso de oxidación se restringe a la cinética de difusión de O_2 a través de la capa de óxido superficial. Con un incremento en la temperatura, la energía térmica ayuda a traspasar la barrera de difusión conforme la oxidación procede.

Por lo tanto, es de esperar que, a bajas temperaturas, el valor de ΔG sea positivo en el caso de la formación de CuO que posteriormente se torna negativo cuando la temperatura excede los 320°C y como resultado supera la barrera de la reacción química.

Al incrementarse la temperatura, la cinética de difusión de O_2 aumenta, y como resultado una oxidación más rápida ocurre.

Se puede concluir que la formación de óxido de cobre en equilibrio termodinámico por oxidación térmica sigue la secuencia de fases: $\text{Cu} \rightarrow (\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{O}) \rightarrow (\text{Cu}_2\text{O} + \text{CuO}) \rightarrow \text{CuO}$, en donde la fase de Cu_2O pura ocurre en una pequeña ventana de temperatura de oxidación entre 250 y 320°C [28].

3.4.3.-Caracterización FIB-SEM.

Para observar la estructura interna de las muestras se utilizó la técnica FIB (Focalized Ion Beam) para preparar unas lamelas. Las lamelas son pequeñas estructuras en forma de láminas o rebanadas obtenidas de la superficie de un material montadas en estructuras de prueba con el objetivo de facilitar su observación en el microscopio electrónico. La figura 3.13 nos muestra las estructuras de las diferentes muestras. Los recuadros dentro de cada fotografía corresponden a las imágenes obtenidas por SEM con las que se determinó el espesor de la capa activa (CuO) a diferentes escalas.

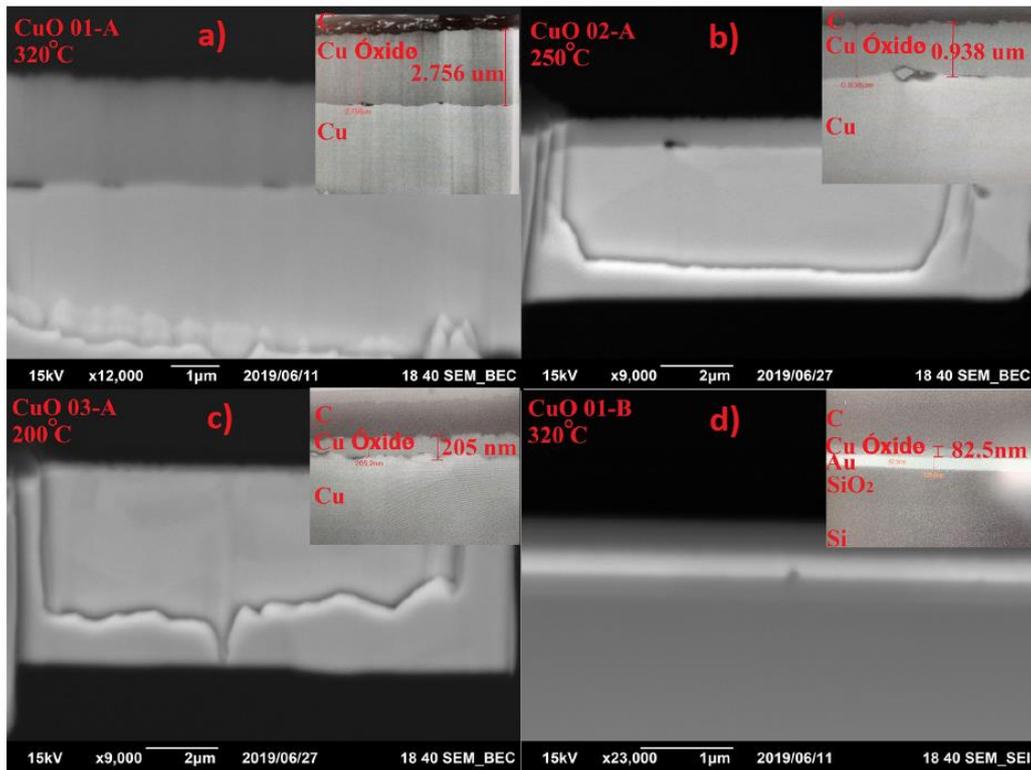


Figura 3.13.- Estructuras de las muestras preparadas con la técnica FIB (Imágenes de SEM en los recuadros). Muestras a) CuO 01-A, b) CuO 02-A, c) CuO 03-A y d) CuO 01-B.

En la tabla 3.4 se puede observar la variación del grosor de la capa activa con respecto a la temperatura de oxidación. En CuO 01-B la capa de Au (100nm) también se observa.

Nombre de la muestra.	Temperatura de oxidación (°C)	Grosor del óxido (capa activa) (μm)
CuO 01-A	320	2.756
CuO 02-A	250	0.938
CuO 03-A	200	0.205
CuO 01-B	320	0.0825

Tabla 3.4.- Espesores medidos de las imágenes SEM.

Notamos que los espesores de la capa activa varían en un rango desde 0.0825 μm hasta 2.756 μm. Tal variación se ve claramente reflejada en las razones de oxidación de la figura 3.14. En el caso de la muestra CuO 01-B la capa de Cu depositada (~60nm) se

oxidó completamente. En la figura 3.14 vemos las razones de oxidación para las diferentes temperaturas de oxidación

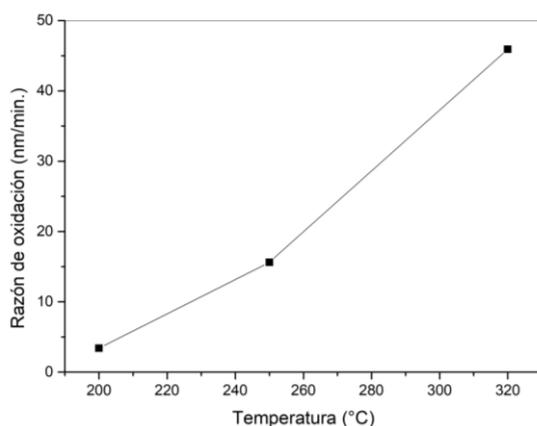


Figura 3.14.- Razón de oxidación vs temperatura de oxidación para las muestras tipo-A.

Todas las muestras fueron oxidadas durante una hora en atmósfera ambiente. A 320 °C la razón de oxidación fue la más alta (45 nm por minuto), como era de esperarse y también se obtuvo una composición más estequiométrica cercana a CuO.

3.4.4.- Estudio EDS.

El análisis EDS (Espectrometría de dispersión de energía de rayos X) confirmó una vez más la composición de las distintas capas, permitiéndonos también observar su variación a lo largo de la profundidad de éstas. En la figura 3.15 puede ser vista la estructura de la muestra CuO 01-A. La capa superior corresponde a carbón conductivo (color negro). La capa debajo de esa corresponde a la capa de óxido, que está compuesto de un porcentaje atómico de oxígeno 42.01 ± 0.59 % y cobre 57.99 ± 1.18 %. La capa del fondo está compuesta por oxígeno 5.33 ± 0.42 % y cobre 94.67 ± 1.35 % lo cual nos indica que es el sustrato, cada composición fue medida en la región comprendida dentro del pequeño rectángulo indicado en la figura correspondiente.

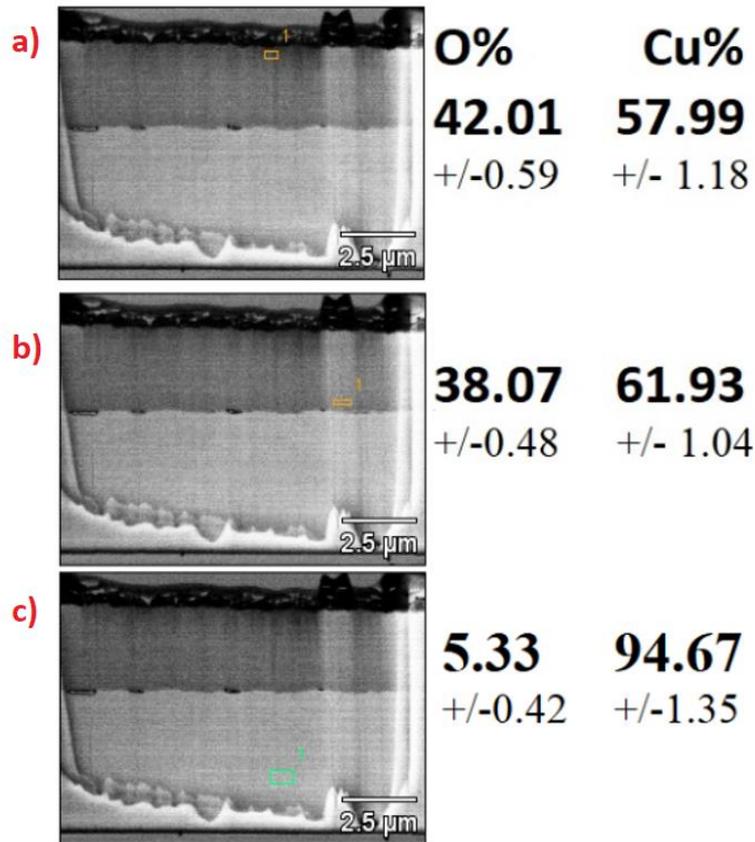


Figura 3.15.- Composiciones por medio del estudio EDS realizado en la capa de óxido a dos diferentes profundidades y en la capa de Cu (corte transversal de la muestra CuO 01-A). Medición tomada a) cerca de la superficie de la capa de óxido, b) cerca de la interfaz óxido/metál y c) en la capa metálica.

Notamos que en la parte superior de la capa de óxido hay una mayor concentración de oxígeno que en el fondo cerca de la interfaz CuO/Cu, lo cual nos confirma que hay un gradiente de concentración de oxígeno a lo largo de la profundidad de la capa de óxido.

3.4.5.- Mediciones I-V.

Las mediciones I-V fueron hechas con un analizador de parámetros de semiconductores Keithley 4200-SCS, se utilizó una señal de polarización senoidal de $\pm 2V$ de amplitud con una resolución de 4096 puntos por ciclo y frecuencia de 1/37 Hertz. Se realizaron 100 ciclos consecutivos para cada dispositivo medido. La polarización usada es la mencionada anteriormente, aplicando la parte positiva de la señal de polarización sobre el contacto inferior, y la parte negativa a los contactos superiores.

La mayoría de los dispositivos presentaron el comportamiento memristivo y mostraron un lazo de histéresis típico, como se observa en la figura 3.16.

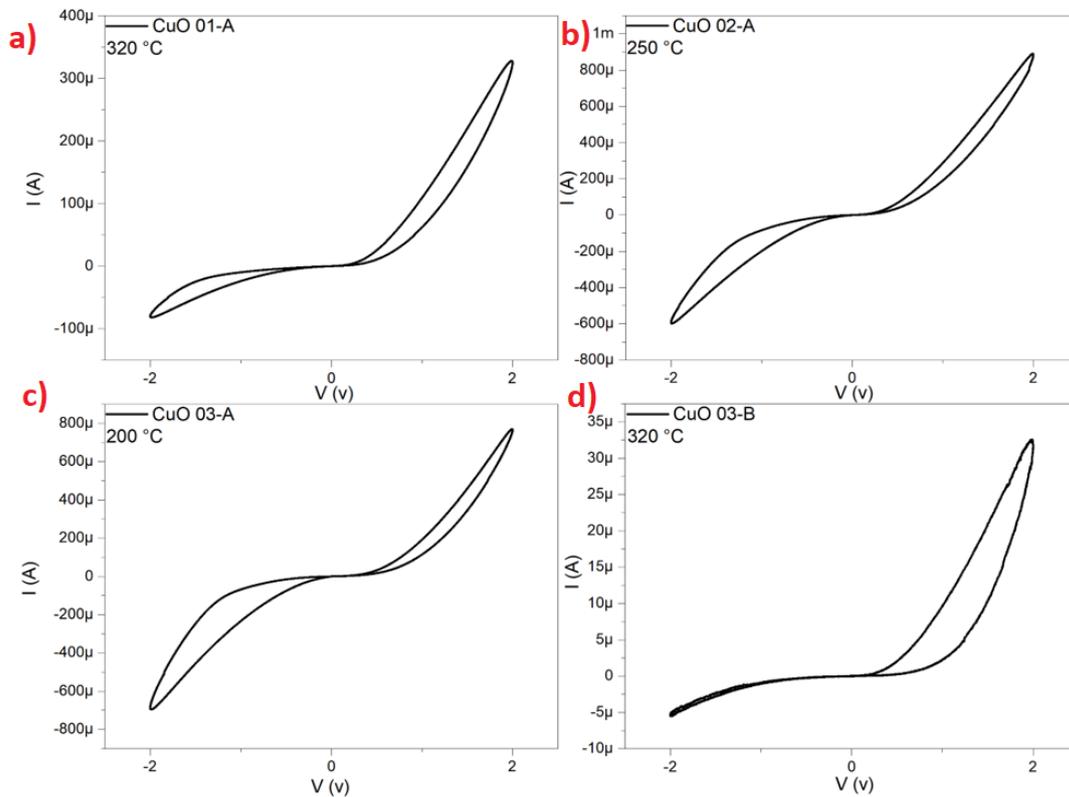


Figura 3.16.- Lazos de histéresis típicos para cada muestra (ciclo 10). Muestras a) CuO 01-A, b) CuO 02-A, c) CuO 03-A y d) CuO 01-B.

Observamos que el semiciclo positivo del lazo presenta una mayor histéresis que el semiciclo negativo en las muestras oxidadas a 320 °C (CuO 01-A y CuO 01-B). Lo opuesto ocurre en la muestra oxidada a 200 °C (CuO 03-A). Finalmente, para la muestra oxidada a 250 °C (CuO 02-A), los lazos parecen ser más simétricos.

Las diferentes magnitudes de la corriente para cada muestra dependen del espesor de la capa activa y la composición. Además, el espesor relativo y la composición química del electrodo inferior pueden afectar tal magnitud. Para los dispositivos cuya longitud es demasiado grande la respuesta eléctrica puede atenuarse hasta el punto que no es observable.

Estos resultados son típicos para las distintas condiciones de fabricación. Algunos dispositivos no mostraron comportamiento memristivo y no fueron incluidos en el posterior análisis estadístico.

3.4.6.-Análisis estadístico.

Para caracterizar a los dispositivos se utilizó el modelo de Strukov [29] en combinación con los resultados obtenidos en la referencia [30]. El método usado comienza calculando la memristencia como función del tiempo, usando los datos voltaje-tiempo y corriente-tiempo. La memristencia es definida por Chua [31] como la derivada del flujo magnético respecto a la carga eléctrica y se expresa como:

$$M(t) = \frac{d\phi}{dq} = \frac{d\phi/dt}{dq/dt} = \frac{v(t)}{i(t)} \quad (3.1)$$

Los resultados de un dispositivo típico de la muestra CuO 01-A son graficados en la figura 3.17 para ejemplificar lo anterior.

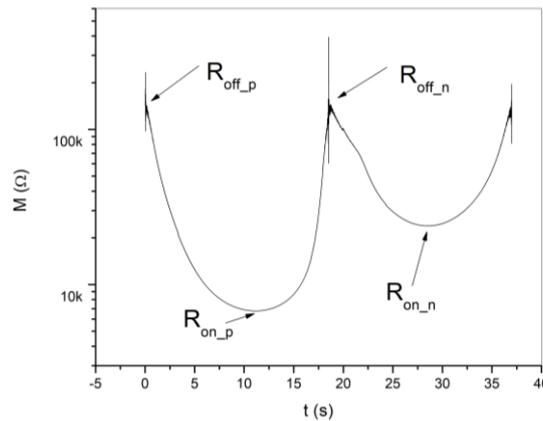


Figura 3.17.- Gráfica de la memristencia vs tiempo, obtenida de los datos experimentales. Se muestra de dónde se toman los valores extremos R_{on} y R_{off} para calcular el factor de calidad (QF).

La notación R_{on_p} , R_{on_n} , R_{off_p} y R_{off_n} usada se debe a que se carece de simetría en el lazo de histéresis. Tenemos entonces resistencia de encendido en el semiciclo positivo, resistencia distinta de encendido en el semiciclo negativo, resistencia de apagado en el semiciclo positivo y resistencia diferente de apagado en el semiciclo negativo respectivamente.

Dichos valores son usados para determinar el factor de calidad como en [30]:

$$QF = 2 - \left(\frac{1}{1 - \left(\frac{R_{on}}{R_{off}} \right)} \right) \quad (3.2)$$

entonces, QF debe ser calculado para cada rama o semiciclo en la gráfica de M vs t . Si el valor de QF es cercano a 1, el dispositivo mostrará un lazo de histéresis amplio, correspondiente a una gran diferencia entre R_{on} y R_{off} , implicando entonces un buen memristor.

Inspeccionando la gráfica de memristencia vs tiempo para los dispositivos en cada substrato, se determinó el promedio y el error para R_{on} y R_{off} , como se muestra en la figura 3.18. Los resultados de los ciclos 10 y 100 para cada semiciclo de polarización aplicado se incluyeron para comparación.

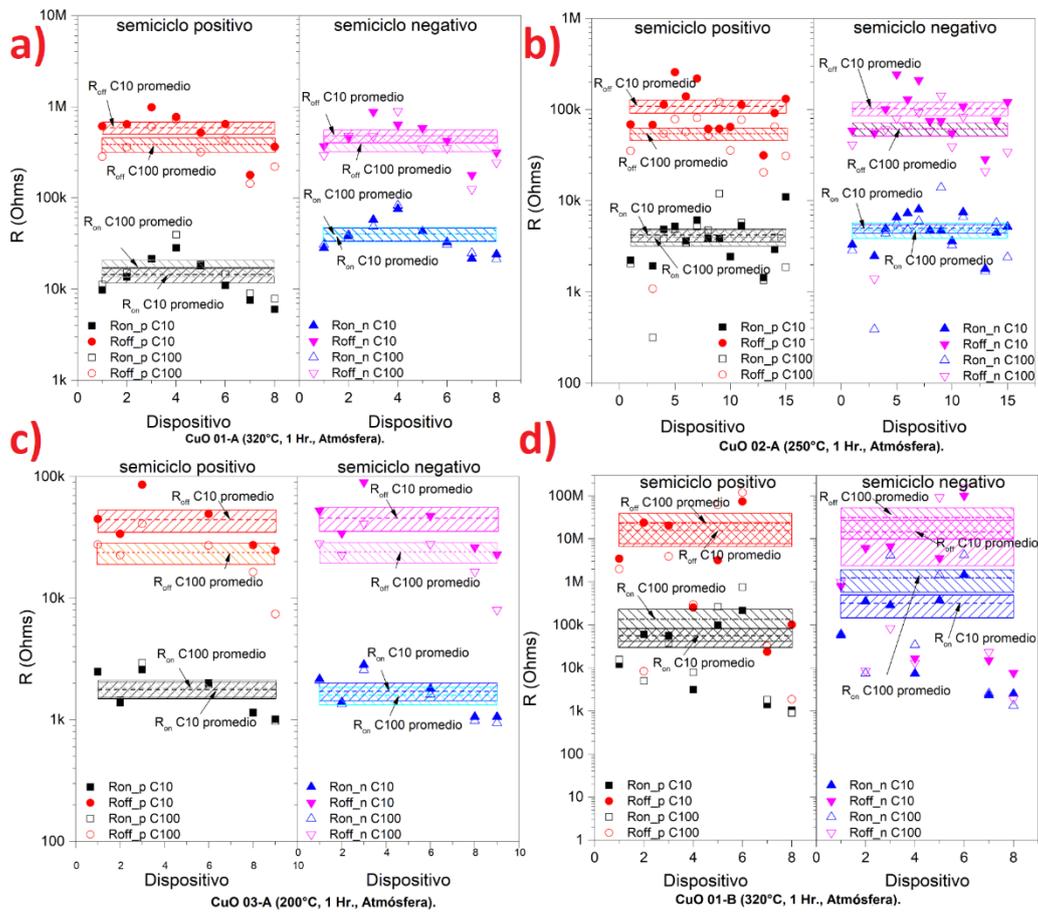


Figura 3.18.- Distribuciones de R_{on} y R_{off} para cada muestra en los ciclos 10 (símbolos sólidos) y 100 (símbolos vacíos). a) CuO 01-A, b) CuO 02-A, c) CuO 03-A y d) CuO 01-B.

La información de la figura 3.18 se detalla en la tabla 3.5.

Muestra	Ciclo 10				Ciclo 100			
	Semiciclo positivo		Semiciclo negativo		Semiciclo positivo		Semiciclo negativo	
	R_{on} (K Ω)	R_{off} (K Ω)						
CuO 01-A	14.5	590	40.2	481	17.2	386.4	40.3	402.2
CuO 02-A	4.2	109.3	4.9	103.1	3.9	54.6	4.8	61.5
CuO 03-A	1.7	44.3	1.7	45.6	1.8	23.7	1.5	24.1
CuO 01-B	56.4	15700	319.9	14700	136.8	23400	1200	31300

Tabla 3.5.- Valores promedio de R_{on} y R_{off} para cada muestra medidos en los ciclos 10 y 100.

Un resumen de esta información se puede ver en la figura 3.19, en donde se muestra la comparación de las resistencias promedio como función de la temperatura de oxidación.

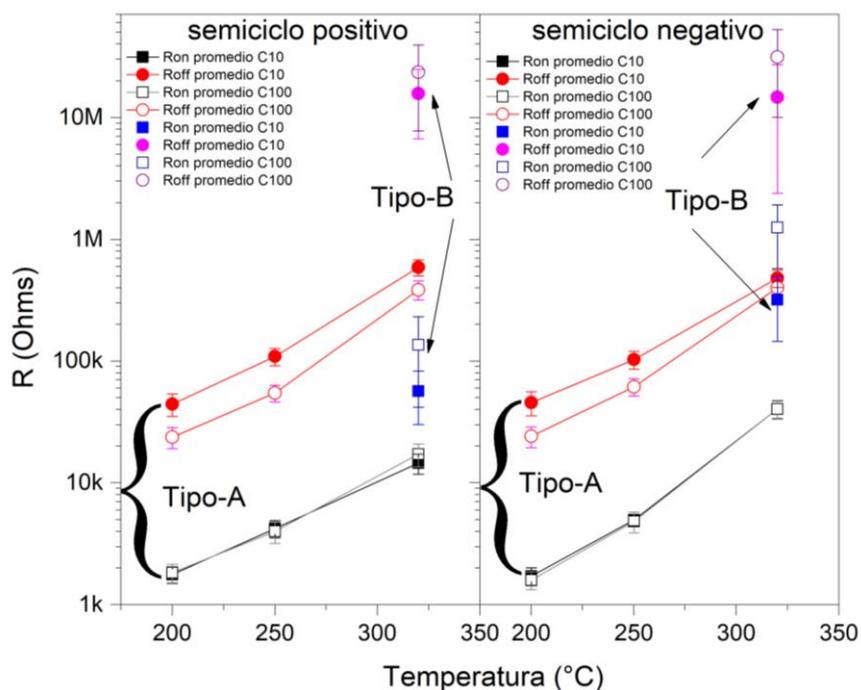


Figura 3.19.- Valores promedio de R_{on} y R_{off} vs temperatura de oxidación, para los ciclos 10 y 100.

Notamos que los valores de R_{on} y R_{off} se incrementan consistentemente con la temperatura de oxidación. Esto se relaciona con la estructura interna de la capa activa, ya que conforme la temperatura se incrementa, debe tener lugar una disminución en las vacancias de oxígeno, esto mejora la estequiometría, tendiendo a CuO. Adicionalmente,

la degradación de R_{off} del ciclo 10 al 100 es claramente apreciable, mientras que R_{on} no muestra degradación dentro del margen de error. Además, podemos apreciar que hay una degradación ligeramente más grande de R_{off} para las muestras hechas a baja temperatura. Sin embargo también debemos de notar que las barras de error de R_{off} a baja temperatura son más grandes comparadas con las barras de error a alta temperatura lo cual puede influir en dicha apreciación.

Con respecto a la muestra B fabricada sobre un sustrato de silicio, R_{on} y R_{off} se incrementan con respecto a las muestras del grupo A. Por otro lado, los cambios del ciclo 10 al 100 mayormente caen dentro del rango de error, es decir, no hay una degradación observable.

En la figura 3.20 se muestra la distribución de los valores de QF calculados para cada muestra. Para apreciar la degradación de QF se graficaron los valores en los ciclos 10 y 100 en la figura 3.21.

Para las muestras tipo-A se observa una tendencia de QF a incrementarse durante el semiciclo positivo conforme la temperatura de oxidación aumenta, mientras que la tendencia es opuesta para el semiciclo negativo. En ambos casos la mayor degradación ocurre para la temperatura de oxidación más baja. Todos los valores promedio de QF se encuentran en el rango de 0.87 a 0.96. Claramente, el mejor QF ocurre cuando la capa activa se oxida a 320 °C, esto debido a que se presenta una mayor diferencia entre R_{on} y R_{off} cuyos valores son determinantes para el cálculo de QF de acuerdo con la ecuación (3.2).

Comparando los valores de QF de las muestras tipo-A con la muestra tipo-B, podemos notar una diferencia significativa, la cual es el resultado del correspondiente incremento en los valores de R_{on} y R_{off} para la muestra tipo-B.

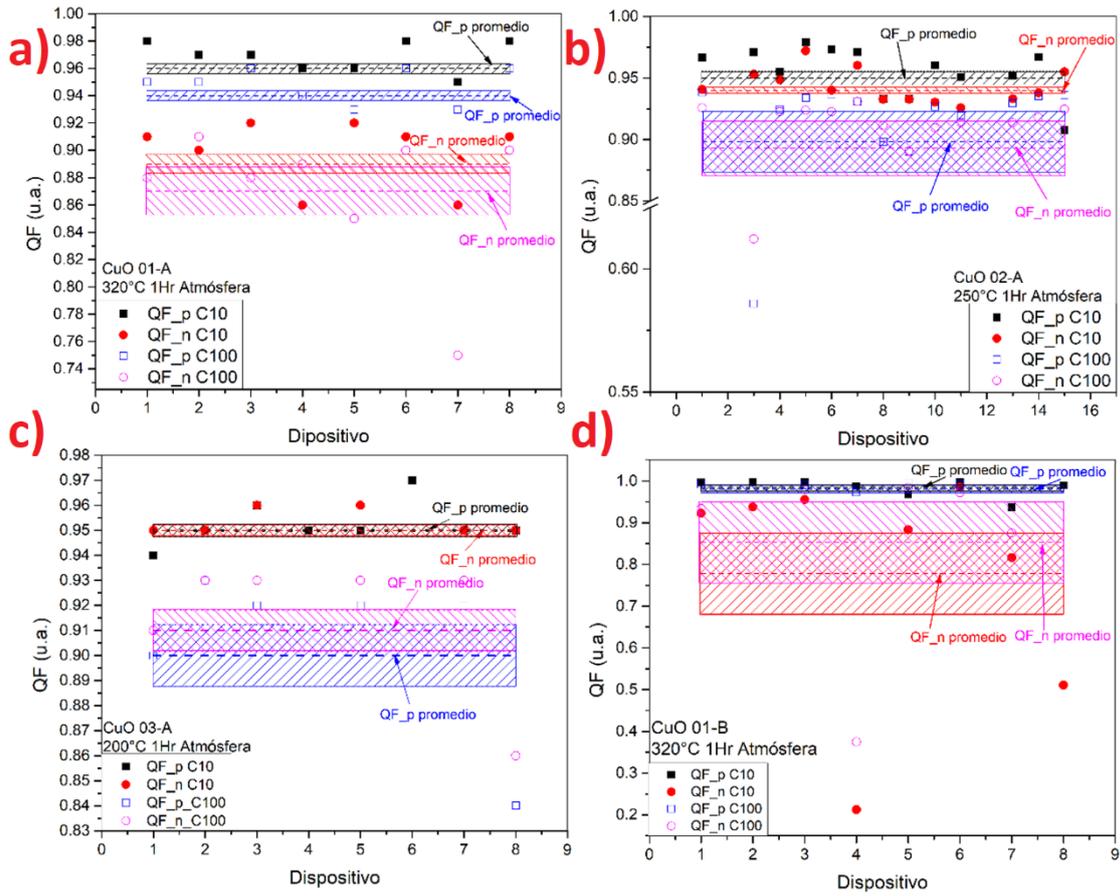


Figura 3.20.-Distribución del factor de calidad QF , para los ciclos 10 y 100. a) CuO 01-A, b) CuO 02-A, c) CuO 03-A y d) CuO 01-B.

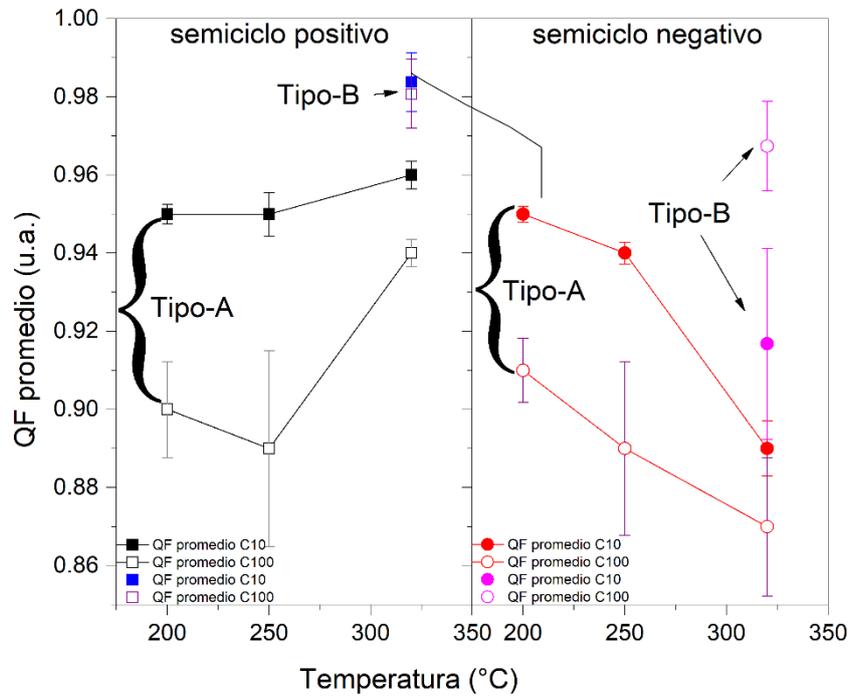


Figura 3.21.- Factor de calidad QF vs temperatura de oxidación.

Como pudimos observar de las caracterizaciones realizadas a las diferentes tipos de dispositivos de óxido de cobre, podemos concluir que de las muestras tipo A, se obtuvo una mezcla de fases predominando Cu_2O a baja temperatura ($200\text{ }^\circ\text{C}$), esta tendencia nos condujo a CuO a la temperatura más alta ($320\text{ }^\circ\text{C}$). Los espesores de los óxidos medidos fueron desde 82 nm hasta $2.76\text{ }\mu\text{m}$. La muestra tipo B se realizó con el fin de limitar la cantidad de óxido, es decir limitar las dimensiones de la capa activa y de los dispositivos. La temperatura utilizada en dicha muestra fue 320°C , resultando en un dispositivo cuya capa activa se compuso únicamente de CuO .

Del análisis estadístico se observó, que los dispositivos cuyo factor de calidad fue el más alto dentro de las muestras presentadas, fueron las obtenidas a 320°C por lo cual se utilizaron dichos parámetros como punto de partida para fabricar los arreglos crossbar.

3.5.- Caracterización de arreglos crossbar de óxido de cobre.

3.5.1.- Espectroscopía Raman.

Se realizaron mediciones de espectroscopía Raman a las películas activas de los arreglos crossbar N1 y N2, cuyas condiciones de oxidación de la capa activa son: oxidación a $320\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2.5 horas. El espesor de las películas metálicas es mayor (200 nm). Los resultados se ilustran en la figura 3.22.

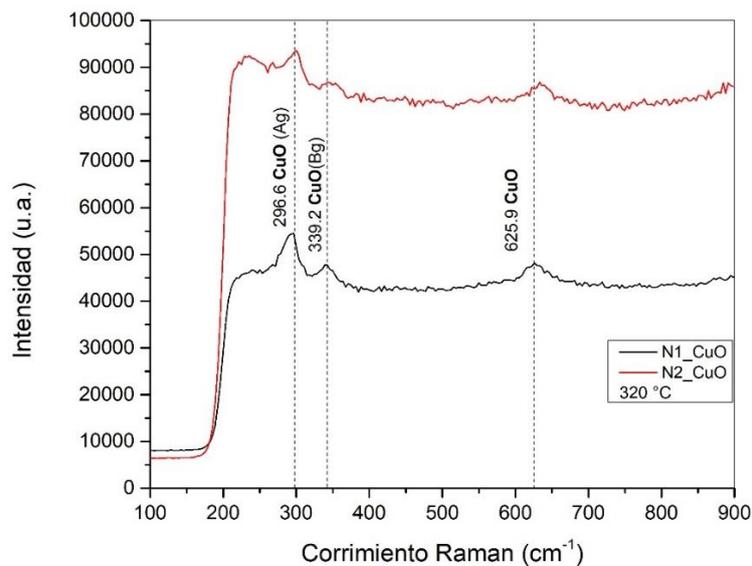


Figura 3.22.- Espectro Raman para las muestras N1 y N2.

De la figura 3.22 confirmamos que la única fase presente en ambas películas es CuO, cuyos modos vibracionales se encuentran en 296.6, 339.2 y 625.9 cm^{-1} . Esto es de esperarse debido a que la oxidación se llevó a cabo por un período largo (2.5 horas). Comparando las características de oxidación con las de la muestra CuO 01-A y teniendo en cuenta el análisis EDS (sección 3.3.4) podemos asegurar que la capa de Cu se oxidó completamente. Sin embargo, como se verá a continuación, el hecho de que se oxide en su totalidad la película de Cu no implica necesariamente que la película contenga solo la fase CuO.

3.5.2.- Difracción de rayos X (XRD).

El análisis de rayos X (figura 3.23) nos permitió confirmar la presencia de CuO como se presentó en los espectros de Raman. Las cartas cristalográficas ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) utilizadas para el análisis fueron: 98-003-1059, 98-003-8233 y 00-004-0784.

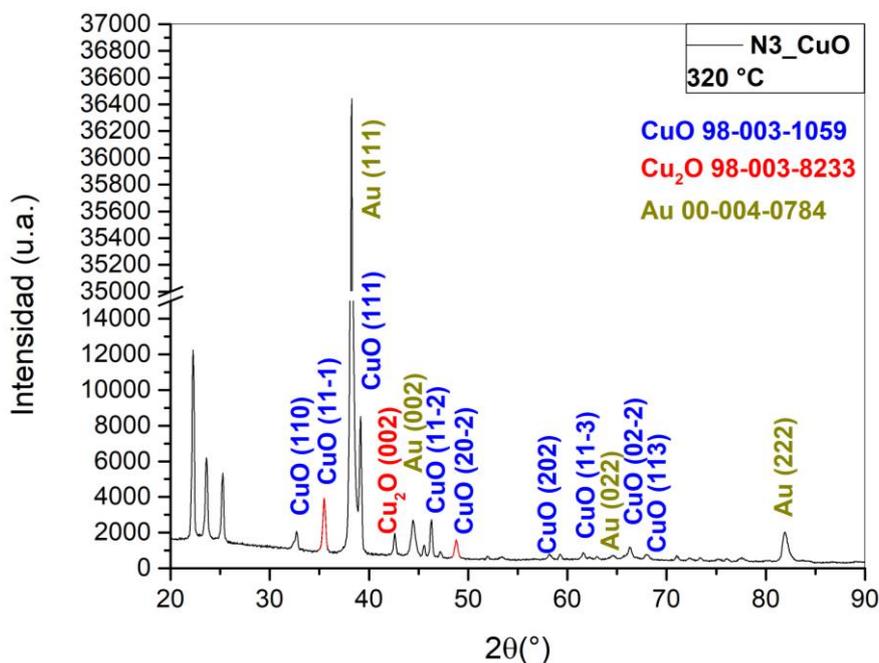


Figura 3.23.- Análisis XRD de la muestra N3 (320°C, 2.5 hrs.).

La fase dominante en el espectro de la figura 3.23 es CuO, sin embargo aparece un pequeño pico relacionado con Cu_2O que puede ser resultado de que en la zona donde se realizó la medición no se haya llevado a cabo la oxidación de manera uniforme.

El gradiente de concentración de oxígeno presente en nuestras muestras puede dar como resultado la aparición de la fase Cu_2O como en el caso de la muestra CuO 01-A, lo cual concuerda con el estudio realizado por Lee et al. [32].

También apreciamos algunos picos correspondientes a Au que es el metal de los contactos inferiores y algunos picos que no se encuentran asociados a dichos materiales.

El tamaño de grano se calculó utilizando la ecuación de Scherrer y los picos (35.62° y 42.1°), para la fase CuO es de 25.9 nm, mientras que para la fase Cu_2O es de 32.09 nm. De acuerdo con un estudio realizado por Sumita et al. en [33], se ha encontrado que el tamaño de grano de Cu_2O es mayor que el de CuO, y puede ser explicado en términos de la formación de múltiples sitios de nucleación de la fase CuO dentro de un monocristal de Cu_2O .

3.5.3.- Mediciones I-V.

Se realizaron mediciones eléctricas I-V a los dispositivos con una señal senoidal de $\pm 1.5\text{V}$ con una resolución de 4096 puntos y una frecuencia de 1/37 Hertz. La polarización se estableció positiva en los contactos inferiores BE y la parte negativa a los contactos superiores TE. Se realizaron 100 ciclos consecutivos a cada dispositivo. Se escogieron de manera aleatoria 5 dispositivos para el análisis estadístico.

La figura 3.24 nos muestra el comportamiento típico de los dispositivos del arreglo crossbar.

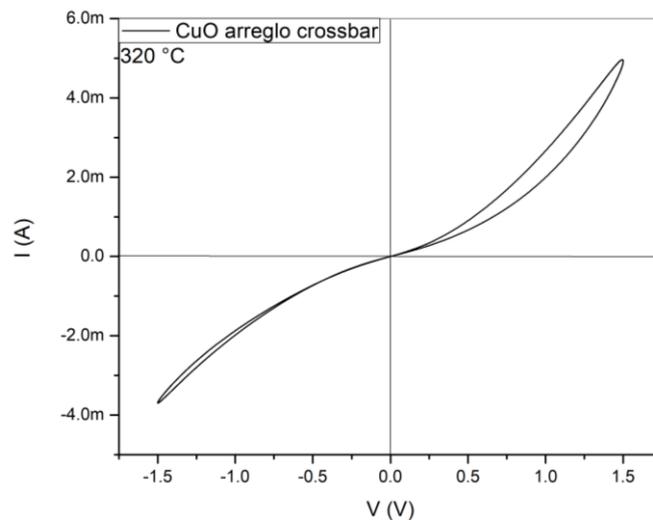


Figura 3.24.- Gráfica I-V correspondiente al comportamiento eléctrico típico de los dispositivos crossbar basados en óxido de cobre.

Como podemos observar la forma del lazo de histeresis presentado para el arreglo crossbar medido es similar al de los dispositivos presentados con las mismas condiciones de síntesis (CuO 01-A) mostrado en la figura 3.16 a). El área interna del lazo es mayor para la parte positiva que para la parte negativa.

En la figura 3.25 se muestra la distribución de R_{on} y R_{off} para cada semiciclo. Se muestran los valores promedio señalados con flechas y el error (recuadros con patrones de líneas) para cada semiciclo. Inicialmente en el ciclo 10 para el semiciclo positivo tenemos un valor promedio $R_{on}=203 \Omega$ y $R_{off}=781 \Omega$, mientras que para el semiciclo negativo $R_{on}=132 \Omega$ y $R_{off}=820 \Omega$. Posteriormente en el ciclo 100 los valores promedio en el semiciclo positivo y negativo son respectivamente $R_{on}= 265 \Omega$, $R_{off}=1.4 \text{ k}\Omega$ y $R_{on}= 168 \Omega$, $R_{off}=1.05 \text{ k}\Omega$.

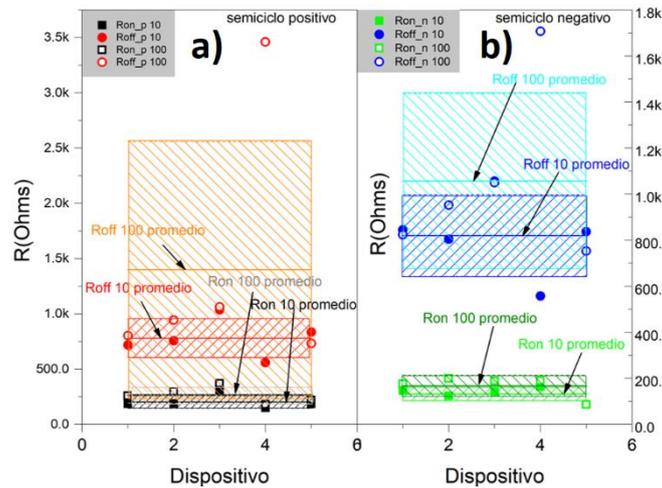


Figura 3.25.- Distribución de los valores de R_{on} y R_{off} para los ciclos 10 (símbolos sólidos) y 100 (símbolos vacíos) del arreglo crossbar. Semiciclo a) positivo y b) negativo.

La figura 3.26 nos muestra la distribución de QF para los ciclos 10 y 100 así como también los valores promedio para cada semiciclo, se muestra también el error (recuadros con patrones) en cada caso.

El valor promedio para el semiciclo positivo se encuentra alrededor de ~ 0.62 mientras que para el semiciclo negativo se encuentra en ~ 0.74 . posteriormente, para el ciclo 100 el valor de QF en el semiciclo positivo disminuyó a ~ 0.6 mientras que para el semiciclo negativo se obtuvo ~ 0.76 .

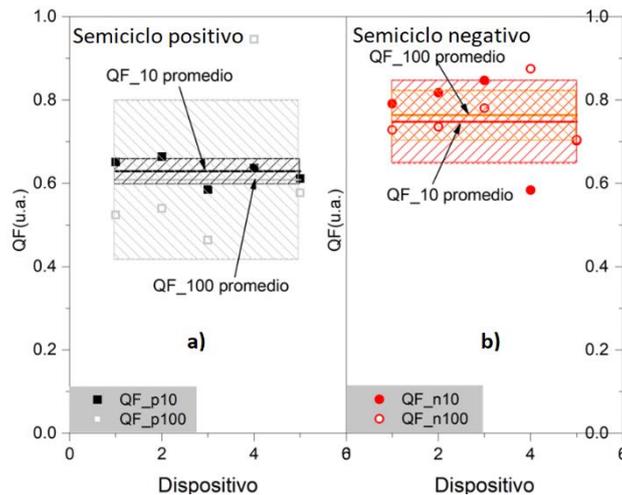


Figura 3.26.- Distribución del factor de calidad QF para los ciclos 10 (símbolos sólidos) y 100 (símbolos vacíos). Semiciclo a) positivo y b) negativo.

De la muestra tomada (5 dispositivos) podemos ver que el valor de QF es un poco inferior a lo obtenido en los dispositivos preliminares (láminas de cobre), un dispositivo se sale de la media, su comportamiento es aceptable y su QF se encuentra por encima de 0.6 y 0.7 para la rama positiva y negativa respectivamente.

3.6.- Conclusiones.

Para un análisis estadístico más confiable se requiere fabricar más dispositivos, lo cual tomaría bastante tiempo tanto de fabricación como de caracterización. Por practicidad se decidió analizar solo el 5% del total de los dispositivos de la muestra a analizar.

En general los dispositivos funcionan de manera similar a los obtenidos previamente (sobre láminas de cobre pulido) pero para poder mejorar su comportamiento eléctrico se requiere mejorar los diferentes procesos en la fabricación de los dispositivos. Desde la limpieza de los substratos, que es primordial, pues puede afectar la adherencia de las capas, su pureza, etc. Este proceso debe de llevarse a cabo en un área debidamente controlada, como en un cuarto limpio para evitar cualquier tipo de contaminación.

Los procesos de depósito de capas también deben de llevarse a cabo en ambientes bien controlados, evitando de preferencia el transportar los substratos previamente limpios fuera del laboratorio, hasta el lugar en donde se van a depositar los materiales (por ejemplo capas metálicas).

Posteriormente los procesos de fotolitografía, también tienen que realizarse en ambiente controlado y manipulados con extremo cuidado para evitar la contaminación de las

capas depositadas. Reducir las dimensiones puede dar mejores resultados en la homogeneidad de los dispositivos y una mayor densidad de estos nos permitirá un mejor análisis estadístico que resultará en una mejoría en el desempeño eléctrico.

Estudiar las condiciones de la tecnología de depósito puede ayudarnos a mejorar la calidad de los dispositivos. Cada proceso contribuye a darle diferentes características a las capas depositadas.

La síntesis de la capa activa mediante oxidación térmica controlando de manera automatizada los cambios de temperatura ayudará a evitar los problemas de desprendimiento de la capa de óxido, causados por los choques térmicos. En base a nuestra experiencia, podemos afirmar que un control de temperatura gradual es requerido al momento de hacer el proceso de oxidación térmica para evitar las fracturas en las películas depositadas.

Finalmente encapsular los dispositivos mejoraría enormemente la vida útil de los mismos y ayudará a evitar su degradación tras la manipulación durante las pruebas eléctricas.

Podemos concluir que se logró fabricar dispositivos y arreglos crossbar basados en óxido de cobre que presentaron, aunque este es débil, comportamiento memristivo, faltando aún resolver temas relacionados con los procesos de fabricación de los dispositivos. Las estadísticas nos indican que es necesario mejorar dichos dispositivos.

Referencias.

- [1] J. Kucirek, "Optical constants of thin oxide films on titanium", Czech. J. Phys. B23, doi: 10.1007/BF01586527, (1973).
- [2] A. K. M. Muaz, "Effect of annealing temperatures on the morphology, optical and electrical properties of TiO₂ thin films synthesized by sol-gel method and deposited on Al/ TiO₂/ SiO₂/p-Si", Microsyst Technol, Vol. 22, pp. 871-881, doi: 10.1007/s00542-015-2514-7, (2016).
- [3] Castrejón-Sánchez V.H., Camps Enrique y Camacho-López M., "Quantification of phase content in TiO₂ thin films by Raman spectroscopy, Superficies y vacío", Vol. 27(3), pp. 88-92, septiembre (2014).

- [4] S. P. S. Porto, P. A. Fleury, and T. C. Damen, "Raman Spectra of TiO_2 , MgF_2 , ZnF_2 , FeF_2 , and MnF_2 ", *Physical Review*, Vol. 154, Number 2, doi: 10.1103/PHYSREV.154.522, (1967).
- [5] Otakar F., Marketa Z., Barbora L., Jenö K., János K. and Ladislav K., "Raman spectra of titanium dioxide (anatase, rutile) with identified oxygen isotopes (16, 17, 18)", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol.14, pp.14567–14572, doi: 10.1039/c2cp42763j, (2012).
- [6] G. A. Tompsett, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney, J. B. Metson, K. A. Rodgers and J. M. Seakins, "The Raman Spectrum of Brookite, TiO_2 (Pbca, $2 = 8$)", *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol. 26, pp. 57-62, doi: 10.1002/jrs.1250260110, (1995).
- [7] V. Allodi, S. Brutti, M. Giarola, M. Sgambetterra, M. Assunta Navarra, S. Panero, and G. Mariotto, "Structural and Spectroscopic Characterization of a Nanosized Sulfated TiO_2 Filler and of Nanocomposite Nafion Membranes", *Polymers*, Vol. 8, 68, doi: 10.3390/polym8030068.,(2016).
- [8] J. R. Jokisaari, D. Bayerl, K. Zhang, L. Xie, Y. Nie, D. G. Schlom, E. Kioupakis, G. W. Graham, and X. Pan, "Polarization-Dependent Raman Spectroscopy of Epitaxial $\text{TiO}_2(\text{B})$ Thin Films", *Chem. Mater.*, Vol. 27, pp. 7896–7902, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b02806,(2015).
- [9] F.D. Hardcastle, "Raman Spectroscopy of Titania (TiO_2) Nanotubular Water-Splitting Catalysts", *Journal of the Arkansas Academy of Science*, Vol. 65, (2011).
- [10] R. Kumar, N. Arora and N. Sharma, "Study of Spin Coated Titanium Dioxide Films", *International Journal of Pure and Applied Physics*, Vol 13, No. 1, pp. 229-231, (2017).
- [11] A. A. Daniyan, L. E. Umoru and B. Olunlade, "Preparation of nano TiO_2 thin film using spin-coating method", *Journal of minerals and materials characterization and engineering*, Vol. 1, pp. 138- 144, doi: 10.4236/jmmce.2013.14024, (2013).

- [12] K.R. Patil, S.D. Sathaye, Y.B. Kholam, S.B. Deshpande, N.R. Pawaskar and A.B. Mandale, "Preparation of TiO₂ thin films by modified spincoating method using an aqueous precursor", *Materials Letters*, Vol. 57, pp. 1775-1780, doi: 10.1016/S0167-577X(02)01067-4, (2003).
- [13] J. Lungu, N. Ştefan, G. Prodan, A. Georgescu, A. Mandeş, V. Ciupină, I. N. Mihăilescu and M. A. Gîrţu., "Characterization of spin coated TiO₂ buffer layers for Dye-sensitized solar cells", *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, Vol. 10, No. 3, pp. 967-976, (2015).
- [14] A. Hosseini, K. C. Icli and H. H. Güllü, "Preparation and characterization of porous TiO₂ thin films by sol-gel method for extremely thin absorber – ETA solar cell applications", *Turkish journal of Science & technology*, Vol. 8, No. 2, pp. 69-79, (2013).
- [15] T. Vasuki, Saroja Manickam, M. Venkatachalam and Shankar Shanmugam, "Preparation and characterization of TiO₂ thin films by spin-coating method", *Journal of nanoscience and nano technology*, vol. 2, Issue 6, pp. 728-731, (2014).
- [16] T.S. Senthil, N. Muthukumarasamy, S. Agilan, M. Thambidurai and R. Balasundaraprabhu, "Preparation and characterization of nanocrystalline TiO₂ thin films", *Materials Science and engineering B*, Vol. 174, pp. 102-104, doi: 10.1016/j.mseb.2010.04.009, (2010).
- [17] V. Zharvan, R. Daniyati, Nur Ichzan A. S., Gatut Yudoyono, and Darminto, "Study on Fabrication of TiO₂Thin Films by Spin-coating and their Optical Properties", *AIP Conference Proceedings* 1719, 030018, doi: 10.1063/1.4943713, (2016).
- [18] P.S. Mohamad, H. B. Sutan, S. S. Shariffudin, H. Hashim and U. M. Noor, "TiO₂ thin film via sol-gel method: investigation on molarity effect", *Materials Science and Engineering*, Vol. 99, doi: 10.1088/1757-899X/99/1/012006, (2015).
- [19] R. C. Suciu, M. C. Rosu, T. D. Silipas, A. R. Biris, I. Bratu and E. Indrea, "TiO₂ thin films prepared by spin-coating technique", *Rev. Roum. Chim.*, Vol. 56, (6), pp. 607-612, (2011).

- [20] Kheamrutai Thamaphat, P. Limsuwan and B. Ngotawornchai, “Phase Characterization of TiO₂ Powder by XRD and TEM”, *Kasetsart J. (Nat. Sci.)*, Vol. 42, pp 357 – 36, 1, (2008).
- [21] B.J. Choi, D.S. Jeong, S.K. Kim, C.Rohde, S. Choi, J.H. Oh, H.J. Kim, C.S. Hwang, K. Szot, R. Waser, B. Reichenberg, and S. Tiedke, “Resistive switching mechanism of TiO₂ thin films grown by atomic-layer deposition”, *Journal Of Applied Physics*, Vol. 98, 033715, doi: 10.1063/1.4948104, (2005).
- [22] Nadine Gergel-Hackett, Behrang Hamadani, Barbara Dunlap, John Suehle, Curt Richter, Christina Hacker, and David Gundlach, “A Flexible Solution-Processed Memristor”, *IEEE Electron Device Letters*, Vol. 30, Issue 7, pp. 706–708, doi 10.1109/LED.2009.2021418, (2009).
- [23] Shuang Pi, Peng Lin, and Qiangfei Xia, “Cross point arrays of 8 nm × 8 nm memristive devices fabricated with nanoimprint lithography”, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, Vol. 31, (6), doi: 10.1116/1.4827021, (2013).
- [24] L. C. Chen, C. C. Chen, K. C., Liang, S. H. Chang, Z. L. Tseng, S. C. Yeh, C. T. Chen, W. T. Wu, and C. G. Wu, “Nano-structured CuO-Cu₂O Complex Thin Film for Application in CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells”, *Nanoscale Res. Lett.*, 11:402, doi: 10.1186/s11671-016-1621-4, (2016).
- [25] A. Sanson, “A first-principles study of vibrational modes in Cu₂O and Ag₂O crystals”, *Solid State Commun.*, vol. 151, pp. 1452–1454, doi: 10.1016/j.ssc.2011.07.006, (2011).
- [26] Peter Y. Yu, “Resonance Raman studies in Cu₂O. I. The phonon-assisted 1s yellow excitonic absorption edge”, *Phys. Rev. B*, Vol. 12, No. 4, pp. 1377- 1394, doi: 10.1103/PhysRevB.12.1377, (1975).
- [27] B. K. Meyer, A. Polity, D. Reppin, M. Becker, P. Hering, P. J. Klar, Th. Sander, C. Reindl, J. Benz, M. Eickhoff, C. Heiliger, M. Heinemann, J. Bläsing, A. Krost, S. Shokovets, C. Müller and C. Ronning, “Binary copper oxide semiconductors: From

materials towards devices”, *Phys. Status Solidi B*, Vol. 249, No. 8, pp. 1487–1509, doi: 10.1002/pssb.201248128, (2012).

[28] Sumita Choudhary, J. V. N. Sarma, Surojit Pande, Soraya Ababou-Girard, Pascal Turban, Bruno Lepine and Subhashis Gangopadhyay, “Oxidation mechanism of thin Cu films: A gateway towards the formation of single oxide phase”, *AIP Advances* 8, 055114 <https://doi.org/10.1063/1.5028407>, (2018).

[29] D.B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart, and R. S. Williams, “The missing memristor found”, *Nature*, Vol. 453, pp.80-83, doi: 10.1038/nature06932, (2008).

[30] A. Avila-Garcia, L. Ortega Reyes, “Analysis and parameter extraction of memristive structures based on Strukov’s non-linear model”, *J. Semicond.*, Vol. 39, doi: 10.1088/1674-4926/39/12/124009, (2018).

[31] L. O. Chua, “Memristor – the missing circuit element”, *IEEE Trans. Circuit Theory*, Vol. 18, Issue 5, pp. 507-519, doi: 10.1109/TCT.1971.1083337, (1971).

[32] Shao-Kuan Lee, Hsiu-Ching Hsu, Wei-Hsing Tuan, “Oxidation Behavior of Copper at a Temperature below 300 °C and the Methodology for Passivation”, *Materials Research.*, Vol. 19, issue 1, pp. 51-56, doi: 10.1590/1980-5373-MR-2015-0139, (2016).

[33] Sumita Choudhary, J. V. N. Sarma, and Subhashis Gangopadhyay, “Growth and characterization of single phase Cu₂O by thermal oxidation of thin copper Films”, *AIP Conf. Proc.* 1724, 020116-1–020116-7; doi: 10.1063/1.4945236.

Capítulo 4.- Análisis basado en el modelo de Strukov para la obtención de parámetros.

4.1.- Introducción.

El presente capítulo se enfoca en el análisis de los datos obtenidos de los dispositivos memristores basados en óxido de cobre para la determinación de diferentes parámetros. Dichos parámetros son extraídos de los datos experimentales, basados en el modelo no lineal de Strukov [1], el cual es un modelo simple comparado con los demás modelos existentes. La información requerida para este análisis incluye a la curva corriente-voltaje y la dependencia con el tiempo del voltaje aplicado. Normalmente se usa para polarizar, un ciclo de una forma de onda periódica, aunque no se excluye tal análisis para varios ciclos de tal forma de onda. De esta información inicial, se determina la memristencia en función del tiempo y de ésta los valores extremos de la misma, los cuales corresponden a los parámetros R_{on} y R_{off} . Estos pueden diferir para los semiciclos de voltaje positivo y negativo, debido a la asimetría de la curva I-V. Partiendo de la dependencia de la memristencia con el tiempo y de las expresiones básicas del modelo de Strukov, obtenemos la variable de estado, la movilidad de la especie dopante, la velocidad de desplazamiento de la frontera entre las regiones dopada y no dopada, voltajes y campos eléctricos parciales en cada región y la potencia disipada y acumulada. También se determina la función ventana obtenida del ajuste a nuestros datos experimentales. Finalmente se presenta el índice de modulación de resistencia que deriva en el factor de calidad. Este análisis fue originalmente presentado para los dispositivos memristores basados en TiO_2 en la referencia [2].

Utilizando los resultados experimentales de dos muestras CuO 01-A y CuO 01-B, basados en el modelo no lineal de Strukov [1], se obtienen diferentes parámetros. En este modelo se considera una película semiconductor de espesor d entre dos contactos metálicos cuya resistencia total es determinada por dos resistores variables conectados en serie, que dependen de la longitud total del dispositivo.

La película del semiconductor cuenta con una región que contiene una alta concentración de dopante, teniendo una baja resistencia R_{on} , y el resto cuenta con una baja concentración de dopante y una resistencia mucho más alta R_{off} . Al aplicarse una señal de polarización a través del dispositivo, causando un arrastre de los dopantes de

carga, se moverá la frontera entre las dos regiones, cambiando la longitud de cada una de ellas. Si el volumen de la película no es perfectamente homogéneo, tal fenómeno puede ocurrir en ciertas regiones que faciliten su ocurrencia, dando lugar a la existencia de filamentos de conductividad mayor. Esto permite pensar en un modelo como el representado en la Figura 4.1.

Al formarse el filamento conductor, su longitud variará desde $w = 0$ hasta $w = w_{max}$ bajo una señal de voltaje aplicada. Cuando $w = 0$ la resistencia total se vuelve R_{off} (resistencia de apagado) y cuando $w = w_{max}$ la resistencia toma el valor de R_{on} (resistencia de encendido). El valor de w_{max} es cercano al espesor de la capa activa de nuestros dispositivos, el cual fue medido mediante FIB SEM (cap.3), 2756 y 70 nm para CuO 01-A y CuO 01-B respectivamente.

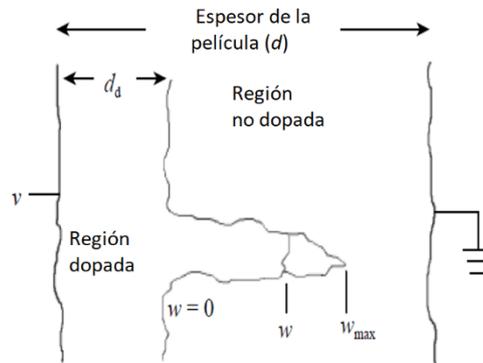


Figura 4.1.- Esquemático de sección transversal del filamento conductor usando el comportamiento propuesto en el modelo de Strukov [3].

w_{max} representa el tamaño de la región en donde la frontera entre las zonas dopada y no dopada es desplazada hacia adelante y hacia atrás bajo el efecto de la señal periódica de polarización alterna (senoidal en nuestro caso). En otras palabras, el tamaño máximo de la región dopada.

Las dos expresiones básicas de dicho modelo son:

$$M(w) = R_{on} \left(\frac{w}{w_{max}} \right) + R_{off} \left(1 - \frac{w}{w_{max}} \right), \quad (4.1)$$

$$\frac{dw}{dt} = v_d = \frac{\eta \mu_d R_{on}}{w_{max}} i(t). \quad (4.2)$$

Siendo (4.1) la memristencia y (4.2) la velocidad de desplazamiento de la frontera en términos de R_{on} , w_{max} , $\eta = \pm 1$ (el signo depende de si la frontera se mueve o no en la

misma dirección que la corriente), μ_d es la movilidad asociada a los defectos dopantes en la película e $i(t)$ la corriente. Inicialmente, se ha dicho que las vacancias de oxígeno ionizadas positivamente constituyen los dopantes dentro de la región conductora en la capa delgada de óxido de titanio, sin embargo, algunos investigadores sugieren que este mecanismo ocurre también en el óxido de cobre CuO.

En la figura 4.2 observamos las curvas I-V típicas de cada muestra analizada. En ambos casos se presentan los lazos de histéresis característicos de los dispositivos memristores.

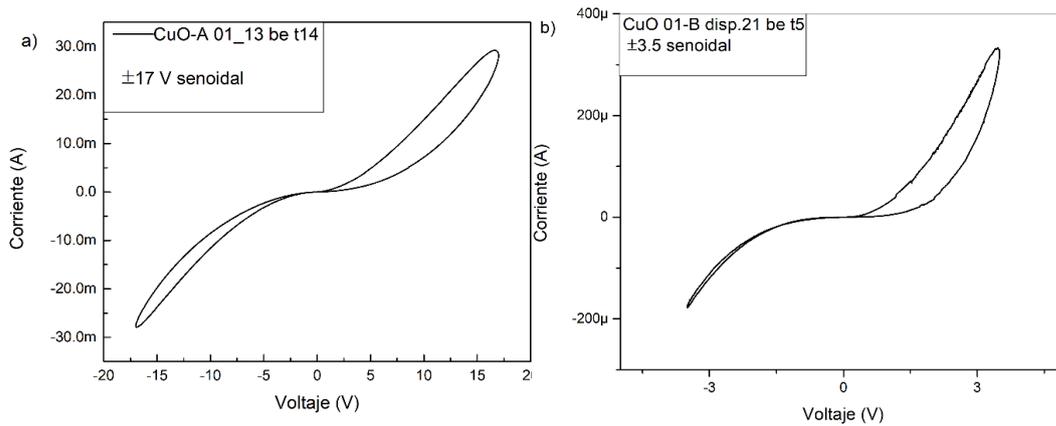


Figura 4.2.- Curvas I-V típicas de las muestras a) CuO 01-A y b) CuO 01-B cuyos espesores de la capa activa son de $2.756\mu\text{m}$ y $\sim 70\text{ nm}$ respectivamente.

Los valores de R_{on} y R_{off} son determinados por inspección de la curva de memristencia vs tiempo. En la muestra CuO 01-A, para la rama positiva: $R_{onP} = 559\Omega$ y $R_{offP} = 28.581\text{ k}\Omega$, y para la rama negativa $R_{onN} = 603\Omega$ y $R_{offN} = 17.716\text{ k}\Omega$. Para CuO 01-B tenemos: $R_{onP} = 10.3\text{ k}\Omega$, $R_{offP} = 2.02\text{ M}\Omega$, $R_{onN} = 19.7\text{ k}\Omega$ y $R_{offN} = 1.67\text{ M}\Omega$. Debido a la asimetría de las curvas I-V de los dispositivos es que resultan valores diferentes en las ramas positiva y negativa.

El comportamiento de la memristencia vs tiempo (figs 4.3 a y b) es muy similar en ambas muestras, la asimetría se observa mayormente en la fig. 4.3 b).

Las gráficas de carga y flujo magnético fueron obtenidas al integrar numéricamente la corriente y el voltaje respectivamente a lo largo del periodo completo.

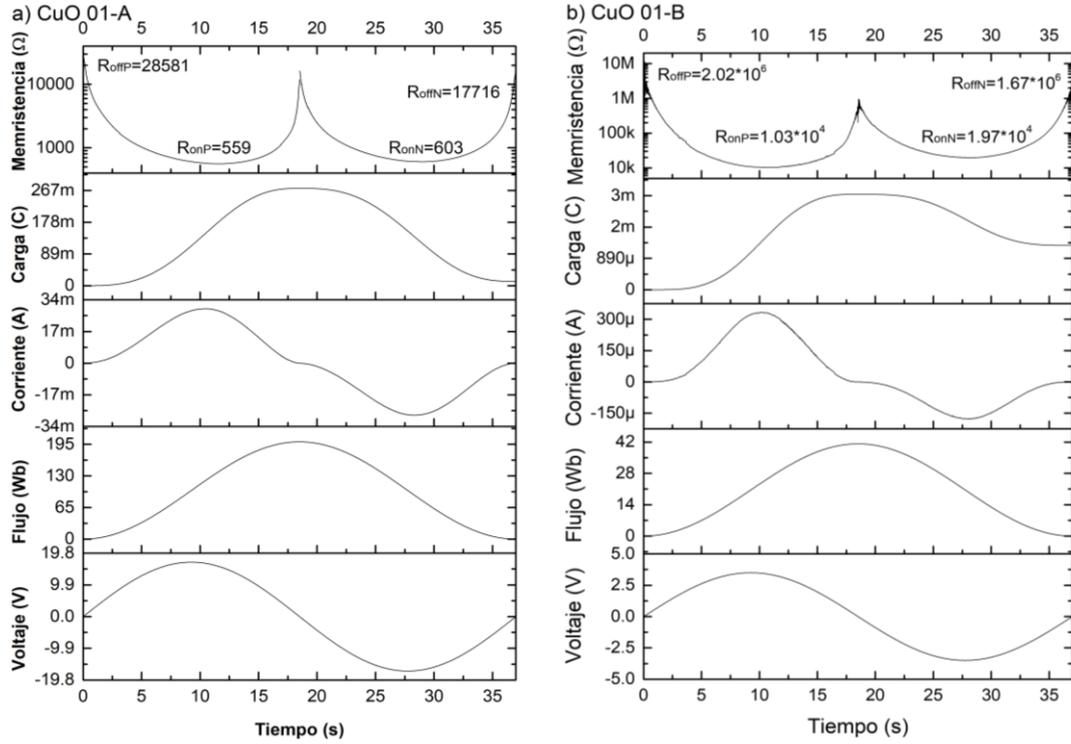


Figura 4.3.- Gráficas del Voltaje V, Flujo magnético ϕ , Corriente I, Carga Q y Memristancia M, para las muestras a) CuO 01-A y b) CuO 01-B.

4.2.- Producto $\eta\mu_d$.

El producto $\eta\mu_d$ (figura 4.4a, 4.4c), describe dos cosas, la magnitud de la movilidad de las especies iónicas bajo un campo eléctrico externo y la dirección del cambio en la longitud del filamento formado; y se puede obtener derivando la ec. (4.1) con respecto al tiempo y combinándola con la ec. (4.2).

$$\eta\mu_d = \frac{w_{max}^2}{R_{on}(R_{on}-R_{off})} \frac{dM/dt}{i(t)}. \quad (4.3)$$

Los valores usados para R_{on} y R_{off} son los obtenidos anteriormente, el valor de w_{max} es aproximadamente el espesor de la capa activa, previamente mencionado. La derivada de la memristancia dM/dt se calculó numéricamente. Los valores negativos de η son los responsables de las regiones negativas en los períodos II y III de la figura 4.4a) y 4.4c).

En las figuras 4.4 b) y d) el signo de v_d se interpreta en términos del cambio de longitud del filamento, $v_d > 0$ corresponde a un alargamiento del filamento mientras que $v_d < 0$ representa un acortamiento.

4.3.- Variable de estado x , magnitudes de la movilidad y velocidad de la frontera.

La dependencia con el tiempo de la variable de estado se obtiene de la ecuación (4.1) sustituyendo $x = \frac{w}{w_{max}}$ y despejando ésta. En las figuras 4.5a) y 4.5b) podemos observar el resultado de este cálculo. Se observa que durante el período I el filamento crece, variando x desde 0 hasta 1 mientras que en el período II al acortarse el filamento, la variable x llega hasta un valor cercano a 0. Posteriormente, en el período III nuevamente crece el filamento (x llega hasta 1) para finalmente en el período IV acortarse nuevamente (x llega hasta 0). Las gráficas de $|\eta\mu_d|$ y de $|v_d|$ nos muestran con precisión los momentos en que la variable x adquiere su valor máximo, que son en los que ocurren los cambios de signo de $\eta\mu_d$ y v_d antes mencionados.

Los valores máximos alcanzados por $|\eta\mu_d|$ varían dependiendo de cada período, para CuO 01-A en el período I alcanza un valor de $9.6 \times 10^{-9} \text{ m}^2/(\text{V.s})$, mientras que en los períodos II y III cuando $x \rightarrow 0$ alcanza un valor ligeramente menor, $9.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2/(\text{V.s})$, en el período IV tenemos $9.7 \times 10^{-9} \text{ m}^2/(\text{V.s})$.

En el caso de CuO 01-B, en el período I tiene un valor de $3.4 \times 10^{-9} \text{ m}^2/(\text{V.s})$, en II y III cuando $x \rightarrow 0$ se alcanza un valor de $3.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/(\text{V.s})$, en el período IV toma un valor de $1.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/(\text{V.s})$.

Las figuras 4.5c) y 4.5d) nos muestran la velocidad de frontera v_d y su valor absoluto. Es decir, que tan rápido crece o decrece el filamento formado, separado por la frontera entre las regiones dopada y no dopada. Para CuO 01-A, en los períodos II y III se alcanza un valor máximo de $8 \text{ } \mu\text{m}/\text{s}$ cuando $x \rightarrow 0$, en I y IV el valor alcanzado es de $\sim 6 \text{ nm}/\text{s}$ cuando $x \rightarrow 1$. Mientras que para CuO 01-B, en II y III el valor máximo es de $\sim 30 \text{ nm}/\text{s}$ cuando $x \rightarrow 0$, en I y IV el valor máximo es $\sim 1 \text{ nm}/\text{s}$ cuando $x \rightarrow 1$.

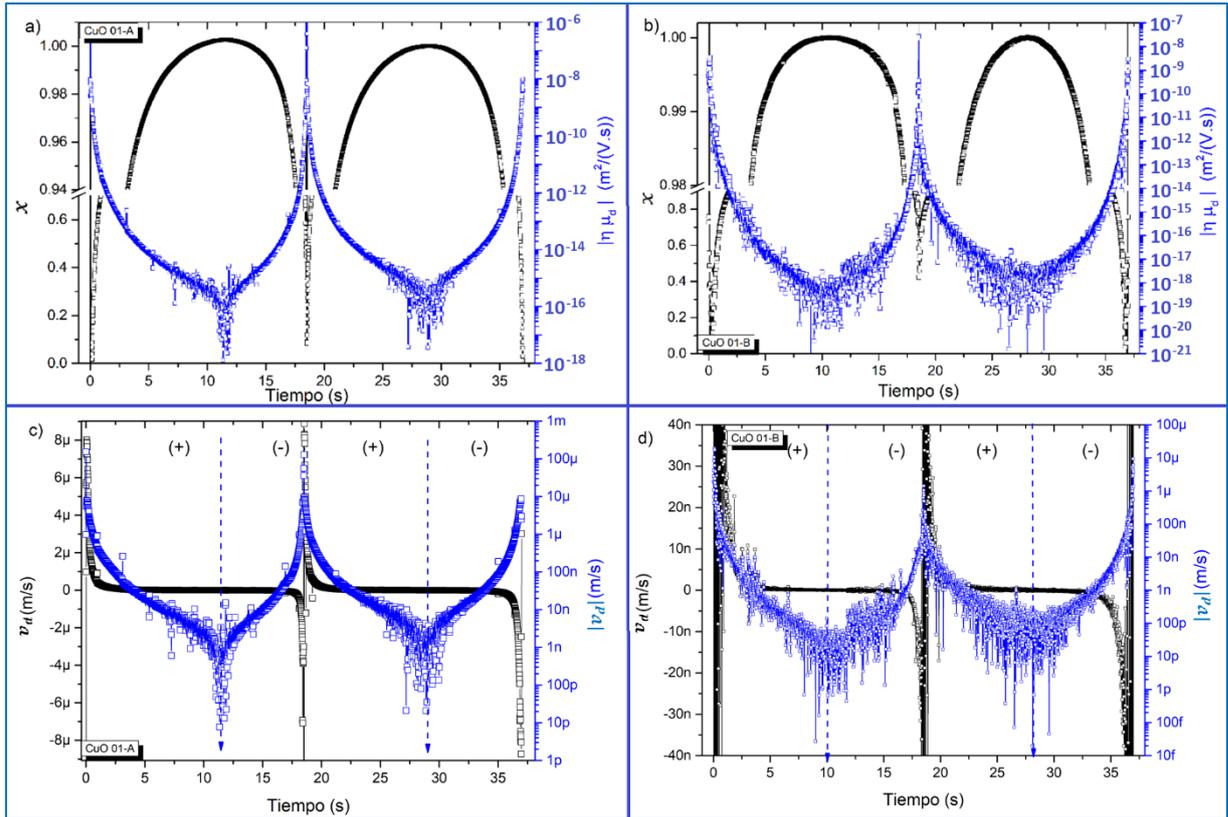


Figura 4.5.- a), b) Gráficas de x vs t y $|\eta \cdot \mu_d|$ vs t , c) y d) gráficas v_d vs t , y $|v_d|$ vs t . Para CuO 01-A y CuO 01-B respectivamente.

Las gráficas del producto $\eta\mu_d$ y de v_d exhiben ruido notable, debido al término de la derivada numérica $\frac{dM}{dt}$. Dicha derivada permite apreciar fluctuaciones aleatorias que podemos asociar a la ocurrencia del mismo fenómeno descrito, teniendo lugar en múltiples zonas filamentosas variando en paralelo al mismo tiempo, con pequeñas diferencias entre ellas o bien a un filamento de mayor sección transversal, mostrando comportamientos ligeramente distintos en los diferentes puntos de su superficie fronteriza.

4.4.- Memristencias, voltajes y campos eléctricos parciales.

De la ecuación (4.1) se pueden obtener las memristencias parciales, es decir la memristencia en la región dopada M_d y la memristencia en la región sin dopar M_{ud} . La primera sigue la tendencia de la variable de estado, contrariamente a la región sin dopar. Para la muestra CuO 01-A, en la región dopada la memristencia varía en un rango desde 10 hasta $\sim 600 \Omega$, mientras que en la región sin dopar varía desde $\sim 1 \Omega$ hasta $\sim 17 \text{ k}\Omega$. En

CuO 01-B en la región dopada la memristencia varía de $\sim 20 \Omega$ hasta $19 \text{ k}\Omega$, mientras que en su región sin dopar la memristencia varía entre 3Ω y $\sim 2 \text{ M}\Omega$.

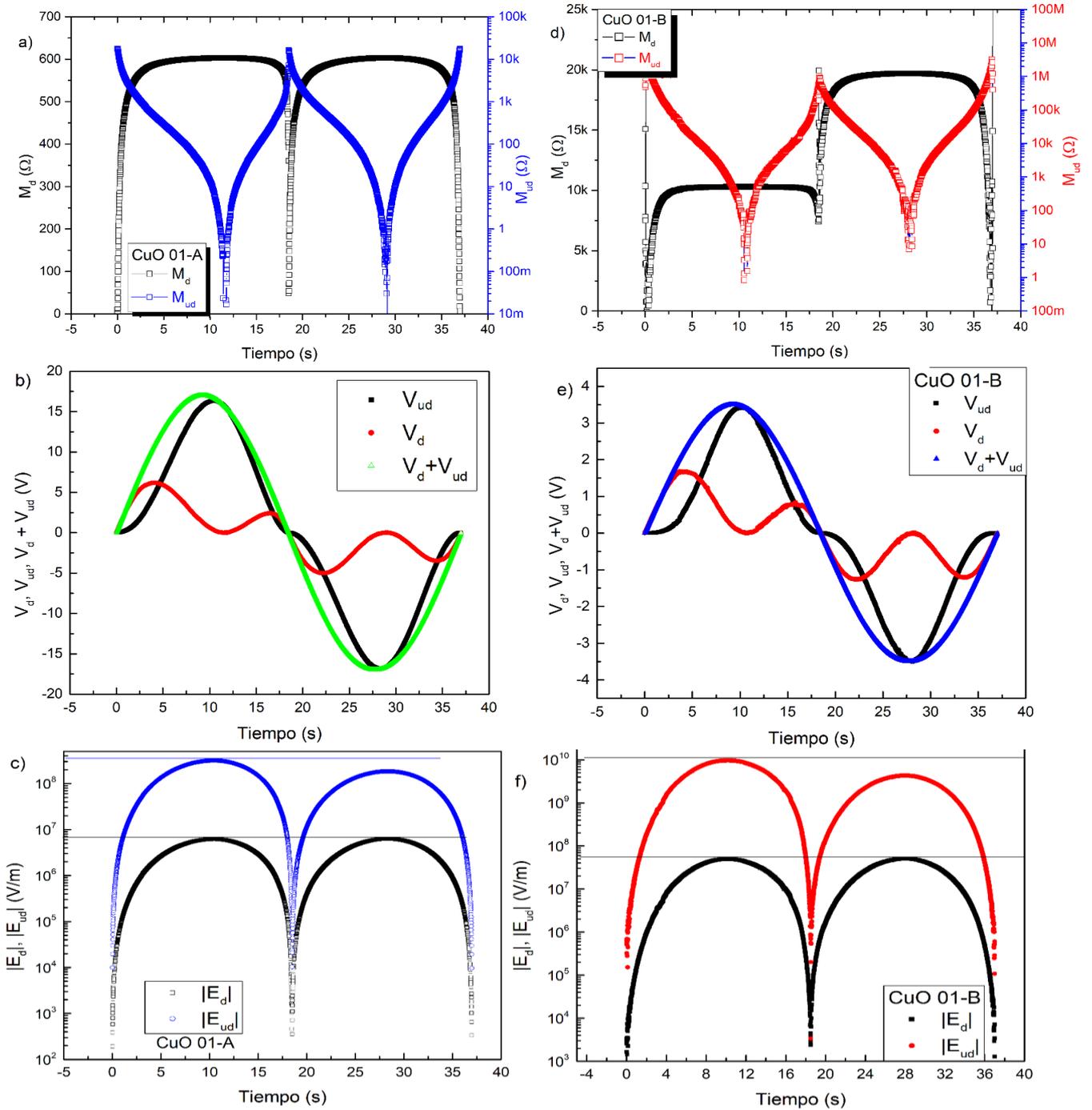


Figura 4.6.- a,d) Memristencias parciales M_d , M_{ud} ; b,e) Voltaje en la región dopada V_d , en la región sin dopar V_{ud} y suma de voltajes V_d+V_{ud} ; c,f) campo eléctrico en la región dopada $|E_d|$, y sin dopar $|E_{ud}|$ en función del tiempo.

Los voltajes para las regiones dopada V_d y sin dopar V_{ud} se grafican en la figura 4.6b) y 4.6e). Se observa que la magnitud de V_{ud} es más grande que V_d cerca de la transición de los períodos I a II y III a IV. V_{ud} alcanza su máximo valor cuando M_{ud} se encuentra en su valor más bajo en ambos dispositivos.

La magnitud del campo eléctrico en la región dopada $|E_d|$ de ambas muestras alcanza el mismo valor máximo durante ambos semiciclos. En el caso de la región sin dopar inicialmente $|E_{ud}|$ alcanza un valor máximo en el semiciclo positivo para posteriormente alcanzar un valor ligeramente menor en magnitud durante el semiciclo negativo.

En CuO 01-A, $|E_d|$ alcanza un valor de $\sim 6 \times 10^6$ V/m. $|E_{ud}|$ alcanza un valor de $\sim 3 \times 10^8$ V/m en el semiciclo positivo y disminuye en el semiciclo negativo a 1×10^8 V/m.

Para CuO 01-B, $|E_d|$ llega a ser $\sim 5 \times 10^7$ V/m. $|E_{ud}|$ alcanza un valor de $\sim 9.6 \times 10^9$ V/m en el semiciclo positivo y disminuye en el semiciclo negativo $\sim 4.2 \times 10^9$ V/m.

En la primera muestra se observa que se mantiene una diferencia entre $|E_d|$ y $|E_{ud}|$ de un orden de magnitud y en la segunda es de dos órdenes de magnitud en el semiciclo positivo, siendo ligeramente menor en el semiciclo negativo.

Los valores máximos del campo eléctrico en las regiones dopada y no dopada son alcanzados cuando V_{ud} se encuentra en su valor pico (positivo y negativo).

La presencia de campos eléctricos grandes sugiere un rompimiento de enlaces mediante efectos como tuneo o avalancha logrando liberar iones de oxígeno que no se encuentran completamente ligados en sus sitios.

4.5.- Cálculos de potencia.

En la figura 4.7 se observan dos picos máximos de la potencia total disipada en ambos casos, dichos máximos se localizan cerca de la transición de las regiones I a II y III a IV. Para CuO 01-A se encuentran en 527 y 473 mW, mientras que para CuO 01-B corresponden a 1.16 mW y 621 μ W. Se puede ver que en el caso de CuO 01-A las potencias máximas alcanzadas son similares en magnitud, mientras que CuO 01-B hay una caída en la potencia de aproximadamente la mitad en el semiciclo negativo, entre

las regiones III y IV. Durante los máximos en la región dopada, la región sin dopar presenta sus valores mínimos.

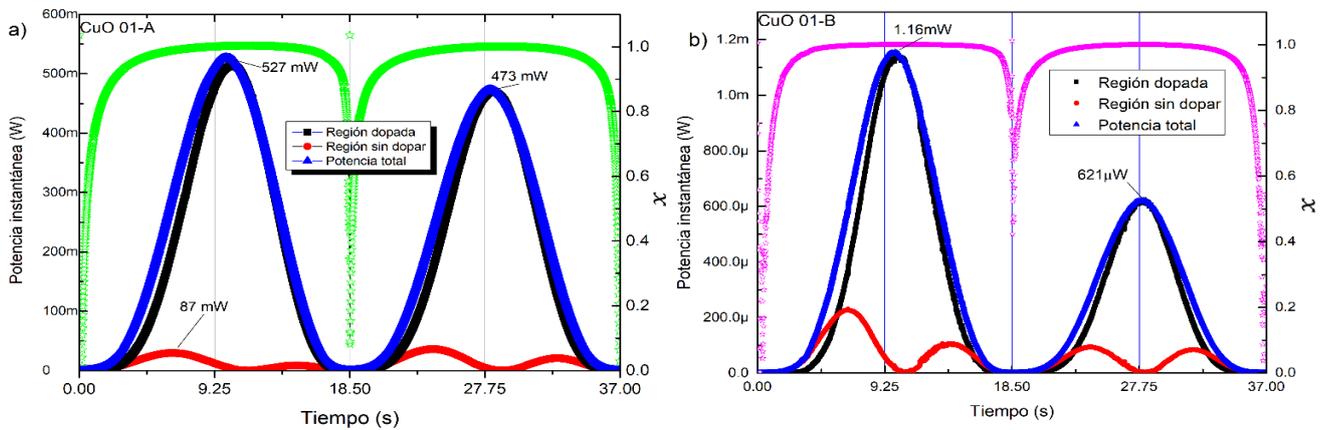


Figura 4.7.- Potencia instantánea en las regiones dopada, sin dopar, potencia total y la variable de estado x (u.a.) en función del tiempo, a) CuO 01-A y b) CuO 01-B.

La potencia en la región sin dopar presenta dos picos de máxima potencia en cada semiciclo, logrando un máximo en cada período; siendo la potencia máxima alcanzada en CuO 01-A, 87 mW y en CuO 01-B, 229 μ W. Este mismo comportamiento se observa en ambos casos sin embargo en CuO 01-B es apreciable una disminución durante el semiciclo negativo en las regiones III y IV.

En la figura 4.8 podemos ver la correlación que existe entre la dependencia del tiempo de la potencia y el tamaño del filamento. La potencia instantánea presenta dos máximos cuando el filamento está cerca de su máxima longitud (cuando $x \rightarrow 1$), es decir cuando la región dopada alcanza su longitud máxima. La potencia acumulada promedio disipada a lo largo del ciclo completo es para CuO 01-A aproximadamente 200 mW y para CuO 01-B es de 340 μ W. La muestra CuO 01-A disipa una mayor potencia en comparación con CuO 01-B. Debido a que la muestra CuO 01-A es más gruesa que CuO 01-B se requiere una señal de polarización mayor y por lo tanto la disipación de potencia es mayor.

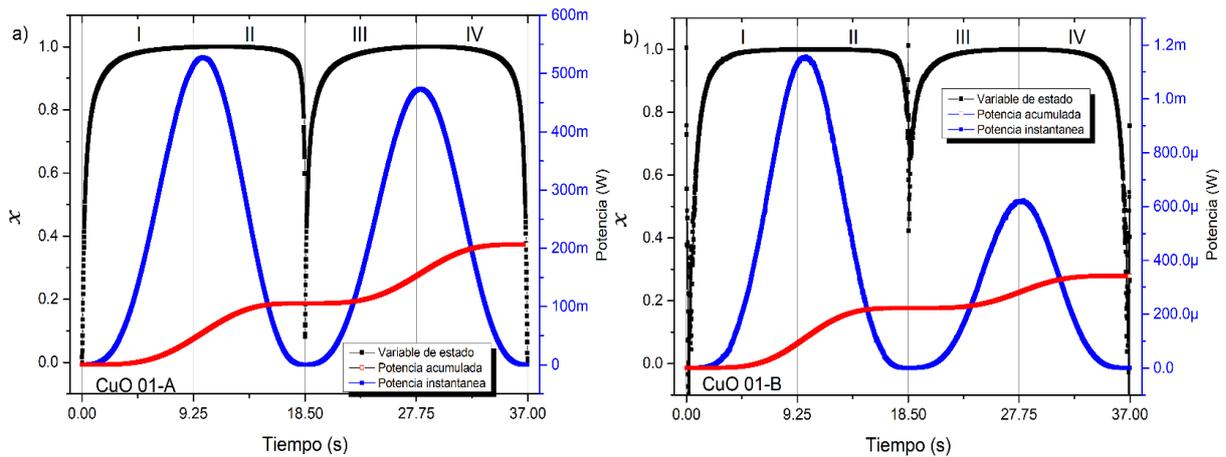


Figura 4.8.- Dependencias del tiempo de la variable de estado, potencias instantánea y acumulada disipadas por la estructura para a) CuO 01-A, y b) CuO 01-B.

4.6.- Función ventana.

El uso de una función ventana $f(x)$ en (ec.4.2) sirve usualmente para delimitar el rango de la velocidad v_d y evitar el mal funcionamiento del modelo en los límites extremos de la variable de estado, es decir cuando x toma valores cercanos a 0 y a 1. Esta función disminuye la velocidad de la frontera conforme ésta se acerca a dichos valores extremos produciendo una no linealidad en el comportamiento del arrastre iónico.

Si interpretamos los resultados experimentales en términos de una función ventana $f(x)$, analizando la gráfica $\eta\mu_d$ vs x (figura 4.9) podremos atribuir la dependencia de x a dicha función. Sustituyendo a $\eta\mu_d$ con $\eta\mu_{d0}f(x)$ en la ecuación (4.2), tenemos:

$$\frac{dw}{dt} = v_d = \frac{\eta\mu_{d0}}{w_{max}} i(t)f(x) \quad (4.4)$$

donde la movilidad μ_{d0} no depende de x .

La mayoría de las funciones ventana propuestas por diferentes autores tienden a cero en los puntos cercanos a los valores extremos de la variable de estado x (0 y 1). De la figura 4.9 observamos que las curvas presentan una concavidad positiva en la mayor parte de su dominio.

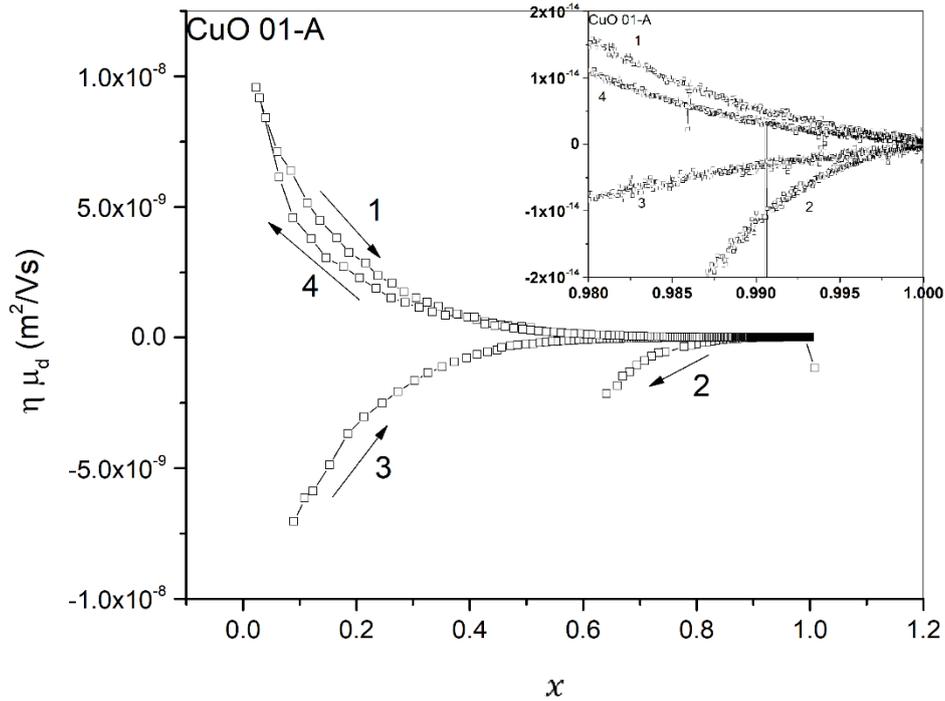


Figura 4.9.- Producto $\eta\mu_d$ como función de la variable de estado $x = w/w_{max}$ para CuO 01-A (las flechas y los números indican el sentido en que varía dicho producto con x en cada período indicado). El recuadro muestra la región cercana a $x = 1$.

Las curvas se ajustaron a una función exponencial de la forma:

$$\eta\mu_d(x) = a * e^{(b*x)} \quad (4.5)$$

y los coeficientes obtenidos del ajuste de la ecuación (4.5) con los datos ($\eta\mu_d$) contra x se muestran en la siguiente tabla.

Coefficiente	Período I	Período II	Período III	Período IV
a	1.11×10^{-8}	-5.67×10^{-5}	-1.41×10^{-8}	1.05×10^{-8}
b	-6.71	-15.73	-7.36	-7.74

Tabla 4.1.- Coeficientes obtenidos del ajuste de la función exponencial a las curvas $\eta\mu$ vs x separados en períodos.

Las funciones obtenidas del ajuste nos indican que no se presenta una limitante en la velocidad de desplazamiento de la frontera cuando $x \rightarrow 0$, incluso en la figura 4.5 se observa que v_d alcanza su máximo valor en $x = 0$.

La variable de estado x presenta un cambio abrupto de 0 a 1 durante el período I con una velocidad v_d cuya magnitud alcanza su máximo valor casi instantáneamente. Entre el período II y III ocurre algo similar, la magnitud de v_d aumenta cuando x regresa a 0.

El campo eléctrico E_d observado en las transiciones entre las regiones I a II y III a IV, cuando x tiende a 1, logra su valor máximo $\sim 6 \times 10^6$ (V/m), mientras que E_{ud} alcanza un valor de $\sim 3 \times 10^8$ (V/m). E_{ud} es cerca de dos órdenes de magnitud mayor que E_d .

4.7.- Índice de modulación de resistencia (RMI).

El índice de modulación de resistencia (RMI) fue definido por Kavehei en [4] como:

$$\rho_M = M/R_{off} \quad (4.6)$$

Siendo M la memristencia y R_{off} el valor de la resistencia de apagado.

Donde utilizó las siguientes aproximaciones: $R_{off} \gg R_{on}$ y $R_0 = R_{off}$ en el análisis del modelo lineal del memristor. Posteriormente McDonald et al. [5] encontraron que el índice RMI se puede expresar de la siguiente forma:

$$\rho_M = M/R_0. \quad (4.7)$$

Las expresiones de la memristencia utilizadas por Kavehei [4] y McDonald [5] en donde se expresa explícitamente el término ρ_M no son válidas en nuestro análisis ya que fueron deducidas utilizando una identidad como función ventana.

En nuestro caso la resistencia inicial se define como $R_0 = R_{on} \left(\frac{w_0}{x_{max}} \right) + R_{off} \left(1 - \frac{w_0}{x_{max}} \right)$, siendo $R_0 = 28.581 \text{ k}\Omega$ y $R_0 = 2.02 \text{ M}\Omega$ para las muestras CuO 01-A y CuO 01-B respectivamente.

ρ_M se puede calcular como función del tiempo o de la variable de estado x . La dependencia con el tiempo del RMI experimental se obtiene normalizando M con R_0 .

Usando la ecuación (4.1) del modelo de Strukov, el índice RMI presenta una dependencia lineal con la variable de estado durante todo el ciclo. Dicha dependencia se aprecia al dividir la ecuación (4.1) por R_0 y sustituir $x = w/w_{max}$:

$$\begin{aligned} \frac{M(x)}{R_0} &= \left(\frac{R_{on} - R_{off}}{R_0} \right) x + \frac{R_{off}}{R_0} \\ &= \frac{R_{off}}{R_0} - \left(\frac{R_{off} - R_{on}}{R_0} \right) x. \end{aligned} \quad (4.8)$$

la ordenada al origen, dada como $\left(\frac{R_{off}}{R_0}\right)$, se denomina NMR (resistencia máxima normalizada) y la magnitud de la pendiente, $\left(\frac{R_{off}-R_{on}}{R_0}\right)$, NRS (intervalo normalizado de resistencia), de acuerdo a [3].

La naturaleza no simétrica del dispositivo bajo polarizaciones positiva y negativa da como resultado dos líneas rectas (figura 4.10).

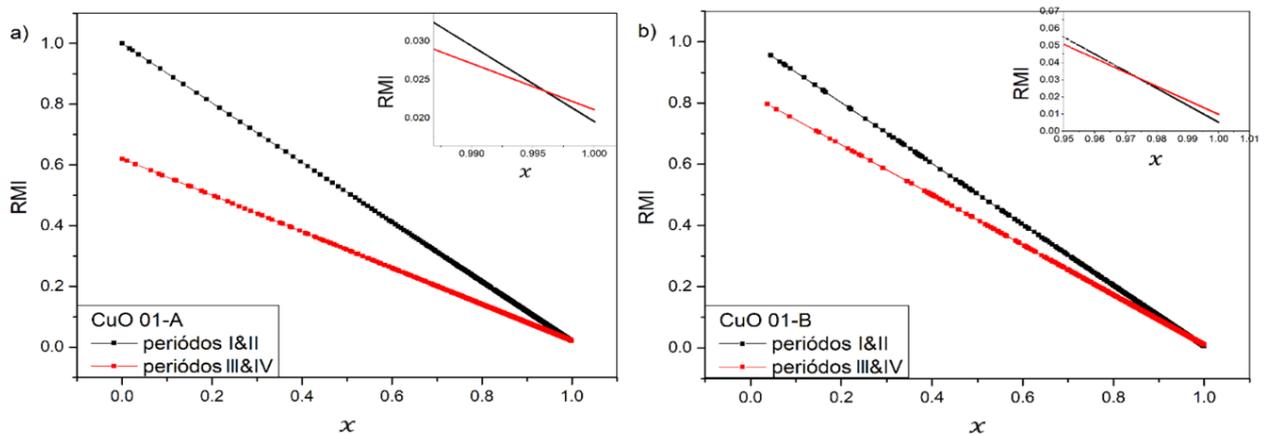


Figura 4.10.- Índice de modulación de resistencia como función de la variable de estado. Los valores mínimos de RMI que corresponden a $x = 1$ se observan en los insertos. Para las muestras a) CuO 01-A y b) CuO 01-B.

La mejor respuesta memristiva se obtiene para la rama positiva, ya que se presenta un mayor cambio de resistencia.

En la tabla 4.2 se observan los valores de NRM y NRS separados, para la rama positiva y negativa de ambas muestras. Los valores mínimos de RMI cuando $x = 1$ se observan en los recuadros de las figuras 4.10 a) y b).

Muestra	Rama positiva		Rama negativa		Valores mínimos	
	NRM	NRS	NRM	NRS	Rama positiva	Rama negativa
					RMI	RMI
CuO 01-A	1	0.98	0.61	0.59	0.019	0.021
CuO 01-B	1	0.99	0.82	0.81	0.005	0.009

Tabla 4.2.- Valores de NRM y NRS para las muestras CuO 01-A y CuO 01-B.

El factor de calidad puede ser propuesto tomando en cuenta NMR y NRS como:

$$QF = 1 - \left(\frac{NMR - NRS}{NRS} \right). \quad (4.9)$$

Ya que los valores de R_0 , R_{on} y R_{off} se obtienen por inspección directa de la curva de memristencia vs tiempo podemos calcular el factor de calidad QF sustituyendo las definiciones de la ecuación (4.8) en (4.9) quedando de la siguiente forma:

$$QF = 2 - \left(\frac{1}{1 - \left(\frac{R_{on}}{R_{off}} \right)} \right). \quad (4.10)$$

Los factores de calidad QF obtenidos para la rama positiva y negativa corresponden a 0.98 y 0.96 respectivamente para el dispositivo CuO 01-A, mientras que para CuO 01-B, 0.99 y 0.98 corresponden a los valores de las ramas positiva y negativa respectivamente. Los valores de QF más grandes se obtuvieron para CuO 01-B. Esto significa que los dispositivos de la muestra CuO 01-B presentan un mejor desempeño que los de la muestra CuO 01-A.

Como ya se hizo notar, nuestros dispositivos presentan una asimetría bajo las diferentes polarizaciones aplicadas (positiva y negativa); en el caso de la polarización positiva se presenta un mejor desempeño del dispositivo, esto se traduce en un lazo de histéresis más amplio.

Durante el crecimiento del filamento los iones de oxígeno se desplazan desde la punta de éste hacia el ánodo. En el caso del acortamiento del filamento los iones de oxígeno son traídos desde otras fuentes hacia la frontera y son atrapados en las vacancias para posteriormente recombinarse.

La diferencia en los materiales de los electrodos es una de las principales causas que definen a la asimetría en los lazos de histéresis, como se ha visto en nuestros resultados. También ha sido demostrado en el trabajo presentado por Yang et al. [6] en donde se comparan diferentes materiales para los electrodos y cómo estos afectan su respuesta eléctrica. La formación de capas de óxido involuntarias o no deseadas en la interfase también contribuye a este fenómeno.

La asimetría se ve reflejada en una mayor área interna del lazo para el semiciclo positivo o negativo, la diferencia entre los valores de R_{on} y R_{off} en cada semiciclo determinarán dicha área. Entre mayor sea esa diferencia, mayor será el área interna del lazo.

Las magnitudes máximas logradas en cuanto a corriente, carga, potencia y campo eléctrico se alcanzarán en dicho semiciclo siendo mayores comparadas con las del semiciclo de menor área. Como resultado final el factor de calidad QF será mayor para el semiciclo de mayor área ya que depende directamente de los valores de R_{on} y R_{off} .

4.8.- Conclusiones.

Basados en el modelo no lineal de Strukov, las definiciones básicas del memristor del profesor Chua y utilizando los datos experimentales de las curvas I-V, se logró obtener los parámetros internos de nuestros dispositivos, así como también se encontró una función ventana que se ajustó al comportamiento de nuestros dispositivos. Mediante el uso del índice de modulación de resistencia se logró determinar el factor de calidad que nos permitió evaluar a nuestros dispositivos. El análisis presentado en el presente capítulo se puede extender a los diversos modelos existentes.

Referencias.

[1] Strukov D B, Snider G S, Stewart D R, and Williams R. S., “The missing memristor found”, Nature, 453: 80, doi: 10.1038/nature06932, (2008).

- [2] A. Avila Garcia, L. Ortega Reyes, G. Romero-Paredes and Y. Koudriatsev, “Memristive structures Based on Thermally Oxidized TiO_x ”, *Journal of Materials Sciences and Applications*, 3(6), pp. 94-101, doi: 10.1007/s10854-020-02963-1, (2017).
- [3] A. Avila Garcia and L. Ortega Reyes, “Analysis and parameter extraction of memristive structures based on Strukov’s non-linear model”, *Journal of Semiconductors*, Vol. 39, No. 12, doi: 10.1088/1674-4926/39/12/124009, (2018).
- [4] Kavehei O., Kim Y.S., Iqbal A., Eshraghian K., Al-Sarawi S.F. and Abbott D., “The fourth element: insights into the memristor”, *IEEE International Conference on Communications, Circuits and Systems ICCAS*, doi: 10.1109/ICCCAS.2009.5250370, (2009).
- [5] N.R. McDonald, R.E. Pino, P.J. Rozwood and B.T. Wysocki, “Analysis of Dynamic Linear and Non-linear Memristor Device Models for Emerging Neuromorphic Computing Hardware Design, Neural Networks (IJCNN)”, *The 2010 International Joint Conference*, 18, doi: 10.1109/IJCNN.2010.5596664, (2010).
- [6] Y. Yang and S.W. Rhee, “Effect of electrode material on the resistance switching of Cu_2O film”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 91, 232907, doi: 10.1063/1.2822403, (2007).

Capítulo 5.- Conclusiones y trabajo a futuro.

5.1.- Conclusiones.

Se estudiaron los óxidos metálicos TiO_2 y CuO , sus propiedades, los procesos de involucrados en la oxidación de cada material y los antecedentes de los dispositivos memristivos. Esto nos permitió tener un panorama amplio sobre los retos y desafíos planteados para la fabricación de los arreglos crossbar de dispositivos memristores.

También se hizo una revisión de los modelos más conocidos que describen el funcionamiento de los dispositivos memristores.

Se realizaron dispositivos memristores basados en los óxidos metálicos (TiO_2 y CuO) mediante diferentes métodos de síntesis (oxidación térmica de capas metálicas depositadas por cañón de electrones, sol-gel spincoating, sputtering y oxidación de láminas metálicas). Cada método se utilizó para reducir el espesor de la capa activa y uniformizar el comportamiento eléctrico entre dispositivos.

Mediante mediciones de elipsometría y perfilometría se obtuvo el valor de los espesores de la capas de TiO_2 que fueron de unas decenas de nanómetros.

Mediciones XRD y espectroscopía Raman mostraron que las películas cuentan con una mezcla de fases conteniendo rutilo y anatasa. Los dispositivos con mejor comportamiento eléctrico presentaron una mezcla de fases brookita y rutilo.

Los dispositivos basados en TiO_2 obtenidos mediante oxidación térmica de una capa de Ti depositada por cañón de electrones, presentaron un comportamiento eléctrico reproducible, sin embargo, las condiciones de síntesis no fueron las más adecuadas por lo que se probó otro método. El método Sol-gel spincoating, que nos sirvió para controlar mejor el espesor de la capa activa de los dispositivos. Como resultado se obtuvieron dispositivos memristores con películas delgadas de TiO_2 cuyo comportamiento eléctrico no fue el mejor para la fabricación de los arreglos matriciales. Esto debido a que el comportamiento entre dispositivos es variable, ya que el proceso de síntesis involucra muchas variables y dificulta su control. La degradación de los dispositivos se presentó rápidamente y se observó después de una decena de ciclos I-V medidos.

El siguiente material probado fue Cu. Se obtuvieron resultados preliminares mediante la oxidación térmica de láminas de Cu. Se probaron diferentes condiciones de oxidación, la variable principal fue la temperatura de oxidación. Los dispositivos obtenidos por este método mostraron un comportamiento reproducible entre sí y las condiciones de síntesis fueron reproducibles para lo cual se fabricaron los arreglos crossbar de memristores.

De acuerdo con los análisis de composición XRD y espectroscopía Raman, se observó que se obtuvieron dos fases CuO y Cu₂O. A baja temperatura se obtuvo una mezcla de fases que evolucionó conforme aumentó la temperatura de oxidación hasta convertirse en CuO. La mayoría de los dispositivos presentaron un comportamiento memristivo, es decir el lazo de histéresis característico. A diferentes temperaturas de oxidación (200, 250 y 320 °C) también se observó un comportamiento típico siendo el mejor a la temperatura más alta probada (320 °C). Se realizó un análisis mediante FIB-SEM para determinar la estructura interna de los dispositivos, así como el espesor de la capa activa y su contenido de oxígeno dentro de la estructura. Los resultados indican que las capas activas varían en espesor desde ~80 nm hasta ~2.7 μm y cuentan con un gradiente de concentración de oxígeno a lo largo de la capa.

Los resultados de las mediciones I-V determinaron que los dispositivos presentaron un comportamiento eléctrico aceptable y reproducible, es decir un comportamiento memristivo adecuado.

Se realizó un análisis estadístico del factor de calidad QF nos permitió determinar qué dispositivo presentó un mejor desempeño eléctrico confirmando lo observado en las mediciones eléctricas; que los dispositivos obtenidos a la temperatura más alta (320 °C) presentan un mejor desempeño eléctrico. El QF obtenido de estas estructuras se encuentra entre 0.87 y .98. Este análisis se extendió a los arreglos crossbar de memristores. Se tomó una pequeña muestra para analizarlos. Del análisis estadístico se observó la degradación de los dispositivos tras 100 ciclos I-V consecutivos, siendo los dispositivos obtenidos a mayor temperatura los que presentaron menor degradación.

Las estructuras crossbar fabricadas, utilizando las condiciones que dieron lugar al mejor desempeño de los dispositivos preliminares, no exhibieron un comportamiento eléctrico como el deseado. Esto se debió a diferentes problemas relacionados con la tecnología de fabricación, problemas asociados con la limpieza y adherencia de las diferentes capas depositadas que ocasionaron un desprendimiento de las mismas. Ocurrieron fracturas de las películas debido al choque térmico durante el proceso de oxidación.

Como parte final del trabajo se realizó un análisis basado en el modelo no lineal de Strukov, para obtener los parámetros internos de nuestros dispositivos memristores basados en CuO, se tomaron dos muestras (dispositivos preliminares) para este análisis. Se escogió el modelo de Strukov debido a que es uno de los más simples que existen. Parámetros como la variable de estado, su velocidad de desplazamiento, las magnitudes de movilidad, las memristencias parciales, campos eléctricos y cálculos de potencias fueron obtenidos y graficados mediante este análisis. Se obtuvo una función ventana experimental de nuestros dispositivos, diferente a las presentadas en los modelos conocidos.

5.2.- Trabajo a futuro.

Después de haber logrado obtener los arreglos crossbar de dispositivos, mejorar el comportamiento eléctrico es el siguiente paso, esto mediante un estudio más detallado de los diferentes factores que lo afectan, por ejemplo, probar diferentes materiales en los contactos y evaluar su desempeño eléctrico. Para el caso de la síntesis de la capa activa de los dispositivos de CuO por el método de pulverización catódica (sputtering), se puede incorporar un dopaje de oxígeno durante el depósito de la película activa, de esa forma se puede omitir el proceso de oxidación térmica, evitando así algunos de los problemas presentados como su desprendimiento por las tensiones de red entre las capas y/o fracturas de la misma.

La fabricación de los dispositivos en un ambiente más controlado puede resultar en una mejoría. Por lo cual se propone el uso de un cuarto limpio.

Reducir las dimensiones de los dispositivos para aumentar la densidad aumentaría la probabilidad de uniformizar el comportamiento eléctrico entre dispositivos, sin embargo efectos como corrientes de fuga no deseadas, pueden aparecer. Un análisis sobre las trayectorias de estas es necesario para poder suprimirlas.

Apéndice 1.- Publicaciones derivadas de este trabajo.

- **Memristive Structures Based on Thermally Oxidized TiO_x**, Alejandro Avila Garcia, Luis Ortega Reyes, Gabriel Romero-Paredes, Yuriy Koudriatsev, *Journal of Materials Sciences and Applications* 2017; 3(6): 94-101.
- **Analysis and parameter extraction of memristive structures based on Strukov's non-linear model**, A. Avila Garcia and L. Ortega Reyes, *J. Semicond.* 2018, 39(12).
- **Memristors based on thermal copper oxide**, L. Ortega-Reyes & A. Ávila-García, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31, pages7445–7454(2020).

Participación en el XXVIII INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH CONGRESS celebrado del 18 al 23 de agosto del 2019 en Cancún, México.