



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Preparación y Evaluación de Nanoestructuras de TiO_2 Para Aplicaciones Tecnológicas en Memorias No Volátiles (NVM)

Sandra Bibiana Avila Torres

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física
Bogotá, Colombia

2019

Preparación y Evaluación de Nanoestructuras de TiO₂ Para Aplicaciones Tecnológicas en Memorias No Volátiles (NVM)

Sandra Bibiana Avila Torres

Trabajo de investigación presentado como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ciencias Física

Director (a):

Ph.D. Anderson Dussan Cuenca

Línea de Investigación:

Fabricación de Dispositivos Nanoestructurados con Aplicaciones Tecnológicas

Grupo de Investigación:

Materiales Nanoestructurados y sus Aplicaciones

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias, Departamento de Física

Bogotá, Colombia

2019

Agradecimientos

Agradezco a mi amado compañero Fernando Espitia por su apoyo incondicional, por su compañía, su amor y su alegría, lo cual ha sido mi motivación a lo largo de estos años de trabajo y formación académica.

A mi Hija Juana Valentina por ser el motor que me impulsa cada mañana, por brindarme la hermosa experiencia de ser su madre y darme la mayor felicidad del mundo en una sonrisa.

A mi madre Edelmira Torres por sus palabras de aliento, por su ejemplo constante de dedicación y fortaleza y por la ayuda que me ha brindado durante toda la vida.

Al Profesor Anderson Dussan director de esta investigación, por la orientación, el seguimiento y la supervisión constante en el desarrollo y culminación de esta tesis, además de su paciencia, apoyo y ejemplo como docente, profesional y persona.

A todos ellos, mil y mil Gracias.

Sandra Bibiana Avila Torres

Resumen

En el presente trabajo se depositaron películas delgadas de TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{Co}$ por el método de “DC Magnetron Sputtering” usando como sustratos láminas de Ti, ITO/Vidrio e ITO/PET. Dentro de los parámetros de síntesis, se variaron la temperatura usada en el depósito junto con la temperatura de recocido posterior al proceso de fabricación. Se realizó la caracterización estructural por medio de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) y morfológica mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), para determinar el efecto asociado a los parámetros de síntesis (temperatura y tipo de sustrato). A partir de la caracterización estructural fue posible identificar las fases anatasa y rutilo para los depósitos de TiO_2 . Por otra parte, los depósitos de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ en los diferentes sustratos presentaron una contribución mayoritariamente amorfa. Respecto a la caracterización morfológica se encontró que la mayor variación en la superficie se debió al sustrato sobre el cual se hizo el depósito. De igual manera, a través de micrografías de SEM y medidas EDX (Dispersión de Energía de Rayos-X) fue posible determinar el espesor de los diferentes depósitos y la composición local de las muestras, respectivamente. Además, se realizó la caracterización óptica para determinar el “gap” óptico del material, encontrando valores variando entre 2,8 y 3,8 eV característicos a los reportados para las fases de anatasa y rutilo del TiO_2 . Por último, las muestras se caracterizaron eléctricamente por medio de barridos de voltaje polarizado para determinar el comportamiento de conmutación resistiva y la resistencia al desgaste tras ciclos de programación; los resultados obtenidos fueron favorables y coherentes con lo reportado para aplicaciones en dispositivos RRAM (Resistive Random Access Memory).

Palabras clave: Memorias no volátiles, DC Magnetron Sputtering, conmutación resistiva, alta resistencia y baja resistencia.

Abstract

In the present work, thin films of TiO₂ and TiO₂: Co were deposited by the method of "DC Magnetron Sputtering" using Ti, ITO / Glass and ITO / PET sheets as substrates. Within the synthesis parameters, the temperature used in the tank is varied together with the annealing temperature after the manufacturing process. Structural characterization was performed by X-ray diffraction (XRD) and morphological by scanning electron microscopy (SEM), to determine the effect associated with synthesis parameters (temperature and type of substrate). From the structural characterization it was possible to identify the anatase and rutile phases for TiO₂ deposits. On the other hand, TiO₂:Co deposits in the different substrates included a mostly amorphous contribution. Regarding morphological characterization, it was found that the greatest variation in the surface was due to the substrate on which the deposit was made. Similarly, through SEM micrographs and EDX measurements (X-ray Energy Scattering) it was possible to determine the thickness of the different deposits and the local composition of the samples, respectively. In addition, the optical characterization was performed to determine the optical "gap" of the material, with variable values between 2.8 and 3.8 eV characteristic of the reports for the anatase and rutile phases of TiO₂. Finally, the samples are electrically characterized by polarized voltage scans to determine the resistive switching behavior and wear resistance after programming cycles; the results were favorable and consistent with what was reported for applications in RRAM devices (resistive random access memory).

Keywords: Non-volatile memories, DC Magnetron Sputtering, resistive switching, high resistance and low resistance.

Contenido

	Pág.
Resumen.....	VII
Lista de figuras.....	XI
Lista de tablas.....	XIII
Lista de ecuaciones.....	XIV
1. Marco Teórico.....	5
1.1 ¿Qué es una Memoria No-Volátil?.....	6
1.2 Funcionamiento de las NVM Actuales.....	7
1.2.1 Método de Almacenamiento en Disco Duro (HDD).....	7
1.2.2 Método de Almacenamiento en Memoria “Flash”.....	9
1.2.3 Falencias de los Dispositivos de Memoria Actuales.....	11
1.3 NVM Emergentes.....	11
1.3.1 Breve descripción de las NVM Emergentes.....	12
1.3.2 Memorias de tipo resistivo RRAM.....	15
1.4 Memorias RRAM: estado actual de los dispositivos con TiO ₂	18
1.5 Características del TiO ₂	19
2. Métodos y Técnicas Experimentales.....	25
2.1 Depósito por medio de pulverización catódica asistida por campo magnético (DC Magnetron Sputtering).....	25
2.2 Técnicas de caracterización.....	27
2.2.1 Difracción de Rayos X (XRD).....	27
2.2.2 Método Rietveld.....	30
2.2.3 Microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM).....	30
2.2.4 Espectrofotometría UV-Vis-NIR.....	31
2.2.5 Medida de curvas I-V.....	34
2.3 Detalles Experimentales en la Preparación de las Muestras de TiO ₂ y TiO ₂ :Co.....	35
2.3.1 Muestras de TiO ₂ y TiO ₂ :Co, Parámetros de preparación.....	35
2.3.2 Caracterización estructural.....	37
2.3.3 Caracterización morfológica de las muestras.....	38
2.3.4 Caracterización Óptica.....	38
2.3.5 Caracterización de los estados de resistencia mediante curvas I-V.....	38
3. Resultados y Análisis.....	41
3.1 Caracterización Estructural.....	41

3.2	Caracterización Morfológica.....	46
3.3	Caracterización Óptica.....	52
3.4	Caracterización Eléctrica.	55
4.	Conclusiones y Perspectivas.....	65
4.1	Conclusiones.....	65
4.2	Perspectivas.....	66
5.	Productos Derivados de este Trabajo.....	67

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Clasificación de las memorias comerciales. Escritas de acuerdo a sus siglas en inglés: Static Random Access Memory (SRAM), Dinamic Random Access Memory (DRAM), Erasable Programmable Read-Only Memory (EPROM), Electrically Erasable Programmable Read-Only Memory (EEPROM), Hard Disk Drive (HDD)	7
Figura 2. Esquema del cabezal de escritura/lectura en un HDD.	8
Figura 3. Imagen de TEM de la aleación CoCrPtB. El recuadro muestra esquemáticamente la transición magnética alrededor de las fronteras de grano.	8
Figura 4. Diagrama esquemático de la sección transversal de una celda para memoria “Flash” con estructura de FG tipo transistor MOS	9
Figura 5. Esquema de los métodos de programación de la celda por método (a) efecto túnel Fowler-Nordheim y (B) Channel Hot Electron.....	10
Figura 6. Taxonomía de las NVM en investigación.....	13
Figura 7. Diagrama esquemático de la sección transversal de un transistor tipo MOSFET	13
Figura 8. Esquema de la arquitectura de una celda MRAM	15
Figura 9: (a) Esquema de la celda RRAM, (b) Curva <i>I-V</i> para la conmutación Unipolar, (c) Curva <i>I-V</i> para la conmutación Bipolar..	16
Figura 10. Estructura de octaedros de las fases (a) Rutilo, (b) Anatasa, (c) Brookita	20
Figura 11. Diagrama del sistema de “Sputtering”	26
Figura 12. Diagrama del sistema de “Sputtering” en configuración DC “Magnetron”	26
Figura 13. Diagrama de la emisión de rayos x (a) característica por dispersión de electrones y (b) por frenado.	28
Figura 14: Intensidad por unidad de longitud de onda del espectro de rayos x característico del molibdeno.....	28
Figura 15. Diagrama de dispersión de acuerdo con la ley de Bragg.....	28
Figura 16. Diagrama de la geometría y funcionamiento del difractor de rayos X.	29
Figura 17. Esquema de la arquitectura del SEM	31
Figura 18. Diagrama de un espectrofotómetro comercial	32
Figura 19. Esquema de medición de las curvas <i>I-V</i>	34
Figura 20. Diagrama del equipo “DC Magnetron Sputtering”.....	35
Figura 21. Difracción de rayos X para películas delgadas de: a) TiO ₂ con variación en la temperatura del recocido, b) TiO ₂ :Co con variación en la temperatura del sustrato.....	37
Figura 22. Fotografía del sistema para el contacto con electrodo de Au	38
Figura 23. Patrones de difracción del sustrato de ITO y los depósitos de la Serie A sobre ITO.	41
Figura 24. Patrones de difracción del sustrato de ITO y los depósitos B(2) y B*(2) sobre ITO.	42

Figura 25. Patrones de difracción del sustrato de Ti y los depósitos de las Series A* y B* sobre Ti.	43
Figura 26. Patrones de difracción del sustrato de ITO/PET y el depósito de las Series A sobre ITO/PET. En el recuadro se encuentra una ampliación entre $2\theta = 30^\circ$ y 60° para resaltar la intensidad de los picos en esta sección.	44
Figura 27. Micrografía SEM de las muestras (a) A(2) y (b) A(5) depósito de TiO_2/ITO	46
Figura 28. Micrografía SEM de las muestras (a) A*(1) TiO_2/Ti , (b) A*(2) TiO_2/ITO , (c) A*(3) $\text{TiO}_2/\text{ITOPET}$	47
Figura 29. Micrografía SEM de las muestras (a) B(2) y (b) B(5) depósito de $\text{TiO}_2:\text{Co}/\text{ITO}$	48
Figura 30. Micrografía SEM de las muestras (a) B*(1) $\text{TiO}_2:\text{Co}/\text{Ti}$, (b) B*(2) $\text{TiO}_2:\text{Co}/\text{ITO}$, (c) B*(3) $\text{TiO}_2:\text{Co}/\text{ITOPET}$	48
Figura 31. Micrografía SEM del perfil de la muestra A(2): TiO_2/ITO	50
Figura 32. Micrografía SEM del perfil de la muestra A*(2): TiO_2/ITO	50
Figura 33. Micrografía SEM del perfil de la muestra B(2): $\text{TiO}_2:\text{Co}/\text{ITO}$	51
Figura 34. Micrografía SEM del perfil de la muestra B*(2): $\text{TiO}_2:\text{Co}/\text{ITO}$	51
Figura 35. Transmitancia espectral de las muestras (a) A(2), A(5) y A*(2) depositadas sobre sustratos de ITO/Vidrio, (b) B(2), B(5) y B*(2) depositadas sobre sustratos de ITO/Vidrio y (c) A*(3) y B*(3) sobre ITO/PET.	53
Figura 36. Medidas de Reflectancia especular para las muestras sobre los sustratos de ITO/Vidrio, Ti e ITO/PET, de acuerdo con los parámetros reportados en la Tabla 3	54
Figura 37. Conmutación Resistiva para las series A y A* en el primer ciclo de voltaje	56
Figura 38. Conmutación Resistiva para las series B y B* en el primer ciclo de voltaje.	58
Figura 39. Conmutación resistiva tras ciclos de voltaje para las series A y A*	60
Figura 40. Conmutación resistiva tras ciclos de voltaje para las series B y B*	61
Figura 41. Gráficas de relación de estados de resistencia en función de los ciclos de voltaje aplicado	62

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1 Estudio comparativo de las características de operación de las principales memorias comerciales	2
Tabla 2: Envío de unidades de dispositivos personales de consumo de EE. UU.....	5
Tabla 3. Especificaciones de temperatura y sustratos de las muestras; en (a) y (b) para los depósitos de TiO ₂ y en (c) y (d) para los depósitos de TiO ₂ :Co.....	36
Tabla 4. Tamaños de cristalito para los depósitos de TiO ₂ y TiO ₂ :Co.....	45
Tabla 5. Medida del Espesor de los depósitos por muestra.	50
Tabla 6. Porcentajes de elementos en los depósitos obtenidos a través de EDX	51
Tabla 7. Valores del Gap Óptico obtenidos para las películas delgadas de TiO ₂ y TiO ₂ :Co.	54

Lista de Ecuaciones

Ecuación (1).....	29
Ecuación (2)	30
Ecuación (3).....	33
Ecuación (4).....	33
Ecuación (5).....	33
Ecuación (6).....	33
Ecuación (7).....	33
Ecuación (8).....	47

Introducción

Los dispositivos electrónicos de uso personal (como computadores portátiles, “tablets”, celulares tipo “Smartphone” y consolas de videojuego entre otros) han evolucionado de manera acelerada en las últimas décadas, lo que en consecuencia ha generado una apertura al consumo masivo de estos dispositivos, así como la creciente renovación continua de los mismos por parte de los consumidores [1]. En el marco de esta evolución, la mejora en la capacidad de almacenamiento de información es una de las claves en el desarrollo de los dispositivos electrónicos antes mencionados, además de una necesidad dada la creciente cantidad de datos que circulan en el planeta a diario. Es así como se puede afirmar que el diseño de la electrónica digital moderna tiene como uno de sus elementos principales el aumento en la capacidad de memoria, donde se puede almacenar gran cantidad de información en diferentes formatos (archivos de texto, video, imágenes, código de programación, etc.) ya sea para retenerlos por largos periodos de tiempo o para ejecución y procesamiento en tiempo real [1,2].

Una memoria computacional se encarga del almacenamiento de información y se clasifica en dos tipos básicos, la memoria que destinada al procesamiento de los datos o memoria volátil y la memoria que se encarga de la retención de información a largo plazo o memoria no volátil. Para hablar del desarrollo y mejoramiento de la capacidad de almacenamiento de una memoria es importante señalar brevemente algunos de los dispositivos comerciales actuales que se usan para tal fin; se tiene por un lado, dentro de las memorias no volátiles, el almacenamiento tipo disco duro (Hard Disk Drive, HDD por sus siglas en inglés) ampliamente estudiado desde 1950, donde la forma de almacenamiento se da por medios magnéticos [3]; también se encuentran dispositivos con base en semiconductores, cuya forma de almacenamiento se basa en estados de carga, específicamente se destacan los dispositivos de Silicio (Si), material que a lo largo de los últimos 50 años ha mostrado enormes avances y aplicaciones en tecnología e impulsado la evolución de memorias volátiles como la Dinamic Random Access Memory (DRAM por sus siglas en inglés) o la Static Random Access Memory (SRAM por sus siglas en inglés) y en memorias no volátiles como la memoria tipo “Flash” usada en memorias USB (Universal Serial Bus, por sus siglas en inglés), SD (Secure Digital, por sus siglas en inglés), Mini y Micro SD y más recientemente en discos de estado sólido (Solid Disk Drive, SDD por sus siglas en inglés)[2].

Dados estos dispositivos, el mercado permanentemente exige sistemas de memoria más eficientes, principalmente frente a las memorias no volátiles (Non-Volatile Memory, NVM por sus siglas en inglés), buscando así mejoras en cuanto a tiempos de ejecución, consumo de energía, tiempos de retención de datos y costos por bit en la fabricación, entre otras, las cuales son algunas de las características que apuntan a la creación de una memoria universal [2, 3]. En este sentido las unidades de almacenamiento tipo HDD están siendo reemplazadas por unidades de almacenamiento SDD que proveen avances respecto al tamaño y al funcionamiento con baja potencia, ofreciendo mayor eficiencia energética, como se muestra en la Tabla 1 [2, 3, 4].

Otras de las ventajas de las memorias tipo “Flash” hechas de Si es que proveen una alta densidad de almacenamiento (que se refiere a la cantidad de información que gestionan en un volumen),

inmunidad al fallo de alimentación y se ha reducido de escala aumentando la capacidad de manera satisfactoria [1, 5]. Sin embargo, pese a estas ventajas y su reducción exitosa de tamaño, ha llegado al límite de escalabilidad (continuar aumentando la capacidad sin comprometer el funcionamiento). Temporalmente se ha solucionado este inconveniente al pasar de una disposición planar (2D) a una disposición de apilamiento (3D) en las celdas de almacenamiento, que eventualmente se prevé llegue al límite en los próximos años [1, 6]. Adicional a esta condición, ésta es un tipo de memoria que se aleja del concepto de memoria universal por lo que se encuentra en desventaja frente a las exigencias tecnológicas del mercado [5, 7], y presenta inconvenientes de velocidad de programación/borrado de datos debido al tipo de almacenamiento (por carga) en escalas nanométricas [8].

Tabla 1 Estudio comparativo de las características de operación de las principales memorias comerciales [2].

	SRAM	DRAM	Flash (NAND)	HDD
Reciprocal density (F^2)	140	6-12	1-4	2/3
Energy per bit (μJ)	0.0005	0.005	0.00002	$5 \times 10^3 - 10^4$
Read time (ns)	0.1-0.3	10	100 000	$5-8 \times 10^6$
Write time (ns)	0.1-0.3	10	100 000	$5-8 \times 10^6$
Retention	as long as V applied	<<second	years	years
Endurance (cycles)	$> 10^{16}$	$> 10^{16}$	10^4	10^4

Bajo el panorama en el que se encuentran los actuales dispositivos comerciales de memoria, se han impulsado investigaciones no solo para mejorar los dispositivos existentes, sino respecto a la forma en la que se almacena información, buscando conceptos de memoria alternativos basados en mecanismos físicos diferentes a los usados en HDD o SDD que permitan una mayor escalabilidad [3] y se adapten mejor a las exigencias del mercado [1, 2].

En este sentido, uno de los mecanismos que se destaca dentro de las investigaciones en memorias emergentes se refiere al cambio en los estados de resistencia en materiales semiconductores, principalmente óxidos de metales de transición (por ejemplo: TiO_2 , NiO , Ta_2O_5 , ZrO_2 , HfO_2) [3, 8]. Estos materiales se ubican en la posición del aislante en una disposición metal-aislante-metal (Metal-Insulator-Metal, MIM por sus siglas en inglés) para la celda de memoria. El concepto se conoce como memoria resistiva o Resistive Random Access Memory (RRAM por sus siglas en inglés) [2, 3, 7, 8].

Uno de los óxidos sobre el cual se ha incrementado el interés en los últimos años respecto a esta aplicación es el TiO_2 , principalmente por su estructura y la compatibilidad que presenta con procesadores CMOS (Complementary Metal-Oxide-Semiconductor, por sus siglas en inglés) [9].

En el presente trabajo se fabricaron películas delgadas de TiO_2 y $TiO_2:Co$ por método de Pulverización Catódica asistida por Campo Magnético (DC Magnetron co-Sputtering) para ser dispuestas en una estructura MIM, con el objetivo de caracterizarlas de acuerdo a sus propiedades morfológicas, ópticas, estructurales y eléctricas para aplicaciones en RRAM.

En el Capítulo 1 se presenta una breve exploración alrededor de las NVM, los métodos de almacenamiento actuales y los procesos físicos en investigación para aplicaciones en memorias emergentes, centrándose especialmente en los procesos referentes a las RRAM y el estado actual de las investigaciones en RRAM que involucran TiO_2 .

En el Capítulo 2 se presentan los fundamentos del método de Pulverización Catódica asistida por Campo Magnético (DC Magnetron co-Sputtering) el cual fue el método de depósito de las muestras estudiadas. Además se encuentran los métodos y técnicas usadas para la caracterización de las películas de TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{Co}$, entre las que se encuentra la Difracción de Rayos X (X-ray Diffraction, XRD por sus siglas en inglés) para la identificación de fases presentes en el depósito a partir de las medidas estructurales de las muestras, la espectrofotometría UV-VIS-NIR para el estudio de las propiedades ópticas por medio de la toma de medidas de Transmitancia y Reflectancia, la Microscopía Electrónica de Barrido (Scanning Electron Microscope, SEM por sus siglas en inglés) para el estudio de las propiedades morfológicas y medidas I-V para evaluar la aplicación directa de las muestras y su funcionalidad en dispositivos tipo memoria no volátil.

También se presentan tanto los aspectos experimentales usados en la fabricación de las muestras de TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{Co}$ con la descripción de los parámetros y sus variaciones, como la descripción de los equipos y los parámetros de los mismos usados en la caracterización.

A continuación, en el Capítulo 3, se realiza la caracterización de las muestras, presentando los resultados obtenidos por medio de las técnicas antes explicadas y los aspectos relevantes para la aplicación en NVM de acuerdo con lo descrito en el Capítulo 1. Se presenta la discusión de los resultados, teniendo como base del análisis las propiedades físicas encontradas en las muestras y relacionando éstos con la síntesis de estas; la discusión se enfoca en los aspectos referentes a la aplicación en los estudios de NVM, específicamente en RRAM.

Para finalizar, en el capítulo 4 se presentan las conclusiones del trabajo, así como las recomendaciones y perspectivas para la continuación de investigaciones que puedan surgir con base en la presente investigación.

Referencias

- [1] Coughlin, Thomas M. *Digital Storage in Consumer, The Essential Guide*. 2018, Cham, Switzerland : Springer Nature.
- [2] Lacaze, Pierre and Lacroix, Jean-Christophe. *Non-volatile Memories*. 2014 London : ISTE Ltd.
- [3] Hong, Seungbum, Dirk, Wouters and Auciello, Orlando. *Emerging Non-Volatile Memories*. New York : Springer, 2014.
- [4] *Integration technology for ferroelectric memory devices*. Kim, Kinam and Song, Yoon. 2003, Microelectronics Reliability, pp. 385–398.
- [5] *Modeling Emerging Non-volatile Memories: Current Trends and Challenges*. Makarov, Alexander, Sverdlov, Viktor and Selberherr, Siegfried. 2012, Physics Procedia, pp. 99 – 104.
- [6] Dimitrakis, Panagiotis. *Charge-Trapping Non-Volatile Memories*. 2015. New York : Springer Science+Business Media. ISBN 978-3-319-15289-9.
- [7] *Building memristive and radiation hardness TiO₂-based junctions*. Ghenzi, N., et al. 2014, Thin Solid Films, pp. 683-688.
- [8] *A review of emerging non-volatile memory (NVM) technologies and*. Chen, An. 2016, Solid-State Electronics, ScienceDirect, pp. 25–38.
- [9] *High speed resistive switching in Pt/TiO₂/TiN film for nonvolatile memory application*. Yoshida, C., Tsunoda, K., Noshiro, H., & Sugiyama, Y. (2007). Applied Physics Letters, pp. 2235101-2235103.

1. Marco Teórico

La electrónica de consumo y en especial los dispositivos de uso personal han cambiado y evolucionado de manera acelerada en las últimas décadas [1]. En la Tabla 2 se presenta la proyección de distribución de diferentes dispositivos respecto al consumo en Estados Unidos. En esta, se evidencia la tendencia del mercado frente a un aumento anual representativo para el consumo de teléfonos inteligentes y computadores portátiles. Analizando esta situación se hace evidente que esta proyección es la punta del iceberg, ya que no contempla dispositivos como las consolas de videojuegos, equipos electrónicos de hogar, oficina o incluso los usados en automóviles que cada vez utilizan una electrónica más sofisticada y enfocada a los equipos llamados “inteligentes”.

Tabla 2: Envío de unidades de dispositivos personales de consumo de EE. UU. [1].

United States Consumer Personal Device Unit Shipments (M)								
PCs	2016	2017	2018	2019	2020	2021	CAGR	Trend
Desktop PC	5.1	4.9	4.1	3.4	2.8	2.3	-14.3%	
AGR	-12.4%	-4.2%	-15.5%	-17.1%	-18.0%	-16.3%		
Mobile PCs	20.1	18.5	19.7	20.8	21.8	23.0	2.8%	
AGR	-8.1%	-8.1%	6.7%	5.7%	4.7%	5.7%		
Total PCs	25.1	23.3	23.8	24.2	24.6	25.4	0.2%	
AGR	-9.0%	-7.3%	2.1%	1.6%	1.5%	3.2%		
Tablets								
Detachable	5.4	4.7	5.3	5.8	6.2	6.9	5.0%	
AGR	-15.1%	-12.6%	11.2%	9.1%	8.0%	11.2%		
Slate	35.3	29.4	23.7	19.2	15.4	12.4	-18.9%	
AGR	-12.0%	-16.7%	-19.2%	-19.1%	-19.9%	-19.4%		
Total Tablets	40.7	34.1	29.0	25.0	21.6	19.3	-13.8%	
AGR	-12.4%	-16.2%	-14.9%	-14.0%	-13.5%	-10.6%		
Total Computers								
Total Computers	65.8	57.4	52.8	49.2	46.2	44.7	-7.5%	
AGR	-11.1%	-12.6%	-8.0%	-6.9%	-6.1%	-3.2%		
Mobile Phones								
Standard Phone	20.1	18.0	14.8	10.8	7.9	6.2	-21.1%	
AGR	-27.5%	-10.6%	-17.6%	-27.2%	-26.3%	-22.4%		
SmartPhone	170.7	178.8	188.5	194.7	199.2	207.9	4.0%	
AGR	4.7%	4.7%	5.4%	3.3%	2.3%	4.4%		
Total Mobile Phones	190.8	196.8	203.3	205.5	207.1	214.0	2.3%	
AGR	0.0%	3.1%	3.3%	1.1%	0.8%	3.3%		
Total Devices								
Total Devices	256.7	254.2	256.1	254.7	253.3	256.7	0.2%	
AGR	-3.1%	-1.0%	0.7%	-0.5%	-0.5%	2.1%		

© Daniel Research Group © (2017)

Este aumento en el consumo representa una mayor innovación en tecnología año tras año tanto en “software” como en “hardware” de las unidades, enfocándose en gran medida en el diseño y mejora de los equipos portátiles y móviles. Recordando brevemente estos equipos se componen de tres bloques fundamentales: la unidad de procesamiento, la unidad de memoria y los dispositivos periféricos; por lo cual, tener excelentes cualidades de memoria, tanto volátil como no volátil es

parte fundamental de su evolución. Por esta razón, se han adaptado los dispositivos de memoria tipo HDD y memoria “Flash” al almacenamiento de datos para tales dispositivos [1].

La tendencia actual para la fabricación en masa de memorias computacionales (sea volátil o no volátil), es el desarrollo de unidades a base de materiales semiconductores, especialmente Silicio, del cual se fabrican por ejemplo las memorias “Flash” [2, 3]. Dadas las exigencias del mercado respecto a la perspectiva de la electrónica del futuro, la investigación y desarrollo de materiales alternativos aplicados a las tecnologías de memoria, se ha convertido en foco de investigación para científicos e ingenieros desde hace más de una década [2, 3, 4]. En el presente capítulo se hará una breve recopilación del estado actual de los dispositivos de memorias no volátiles, enfocándose en las investigaciones realizadas alrededor de las RRAM (Resistive Random Access Memory) y específicamente en los desarrollos que involucran RRAM con TiO₂.

1.1 ¿Qué es una Memoria No-Volátil?

La memoria como elemento clave en el diseño y construcción de la electrónica digital requiere una constante investigación que permita que los dispositivos evolucionen con miras a satisfacer las necesidades del mercado. La memoria se puede definir como la recopilación y retención de cierto tipo de información y para los dispositivos electrónicos como computadoras, consolas de videojuegos, celulares, entre otros, el almacenamiento de datos y de información es una de las principales características que permite determinar su utilidad. Como tal, se habla de un proceso de memoria en el que se involucran dos tipos diferentes: Memoria Volátil y Memoria No Volátil (NVM).

Por un lado se tiene la Memoria Volátil encargada de ejecutar operaciones lógicas y almacenamiento de datos que se procesan prácticamente en tiempo real, se considera como la memoria principal de un equipo o sistema, por lo que los tiempos de retención de información son muy cortos (~ ms) y en consecuencia requiere de una fuente de alimentación constante, ya sea para realizar periódicamente actualizaciones (como en el caso de la DRAM) o para mantener su funcionamiento (como la SRAM) lo que implica un alto consumo de energía y gran resistencia del dispositivo a la degradación; en ésta, la información se pierde una vez la fuente de alimentación se interrumpe. Esta memoria, comúnmente se usa como memoria RAM y Caché (que se refiere a la parte de la memoria con dedicación exclusiva a los datos solicitados frecuentemente para su recuperación a gran velocidad) y posee tiempos de ejecución (escritura, lectura y borrado) muy cortos (~ ns). [1, 3]

El otro dispositivo de memoria, la Memoria No Volátil, tiene una funcionalidad diferente, esta se destina principalmente al almacenamiento de datos e información, se considera un dispositivo periférico y por tanto no participa en los procesos lógicos que realiza el equipo. Este tipo de memoria retiene la información en ausencia de fuente de alimentación y tiene consumo de energía solo cuando ejecuta alguna acción; debido a esto la lectura, escritura o borrado de datos requiere de bastante tiempo para su cumplimiento (~ s, min). Las memorias no volátiles pueden diseñarse para que tengan una única programación y luego sea sólo de lectura sin ninguna modificación sobre ésta; en este caso, el tiempo de retención es prácticamente indefinido. También pueden ser diseñadas como

reprogramables donde los tiempos de retención son considerablemente amplios (alrededor de años) y la información puede ser guardada, modificada, borrada o tener acceso a ella con facilidad [3, 5].

En la Figura 1 se presenta un esquema de las principales memorias comerciales respecto al tipo de memoria y los materiales usados en ellas.

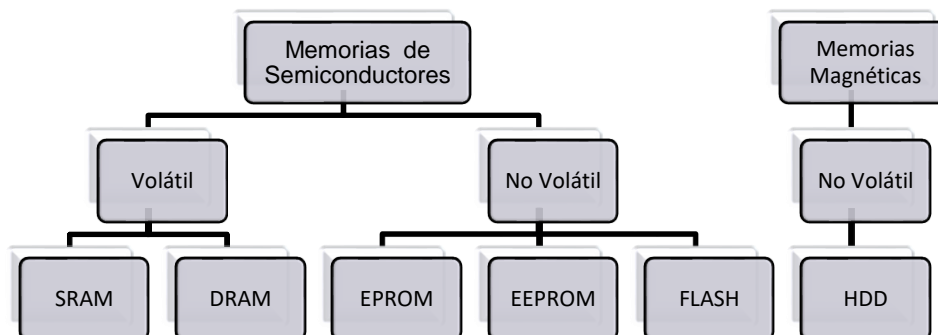


Figura 1. Clasificación de las memorias comerciales. Escritas de acuerdo a sus siglas en inglés: Static Random Access Memory (SRAM), Dinamic Random Access Memory (DRAM), Erasable Programmable Read-Only Memory (EPROM), Electrically Erasable Programmable Read-Only Memory (EEPROM), Hard Disk Drive (HDD) [3]

Se tiene entonces, dentro de los dispositivos de almacenamiento de datos tipo NVM los más ampliamente desarrollados y usados comercialmente: unidades de Disco Duro HDD y memorias tipo “Flash” con su aplicación más reciente en discos de Estado Sólido SDD, que poseen tiempos de retención convenientes para las aplicaciones actuales.

1.2 Funcionamiento de las NVM Actuales

En las primeras décadas de la era computacional se distingue el uso de dos tipos de materiales cuyas propiedades físicas eran conocidas en ese momento y aplicables en el almacenamiento de información: el magnetismo donde la histéresis que presentan los materiales magnéticos permite usar el cambio entre dos estados, según la dirección de la magnetización [4] y el cambio en el estado de carga que presentan los materiales semiconductores como el Silicio [5], a continuación se presentará brevemente cómo cada dispositivo hace uso de las propiedades físicas del material para almacenar datos.

1.2.1 Método de Almacenamiento en Disco Duro (HDD)

Las unidades de almacenamiento tipo disco duro son la primera forma de almacenamiento completamente compatible con los sistemas digitales. Los fenómenos de grabación magnética fueron desarrollados desde finales del siglo XIX [1] y usados por IBM en la década de 1950 en la primera unidad de disco magnético digital con una capacidad actualmente comparable a valores entre 3,75 MB [1] y 5 MB [3]; desde ese momento se potencia la investigación en nuevos fenómenos

magnéticos que desembocaron en nuevos descubrimientos, por ejemplo la Magnetoresistencia gigante (Giant Magnetoresistance Effect, GMR por sus siglas en inglés) en 1988 por Fert y Grünberg [3], lo cual permitió aumentar la densidad de almacenamiento de información reduciendo drásticamente el tamaño hasta llegar a los actuales dispositivos, con capacidad del orden de los TB y un tamaño de 3,5 pulgadas, por lo que en 2007 se les otorgó el premio Nobel a estos dos investigadores [1, 3].

Una unidad HDD graba la información sobre una capa de material magnético que se encuentra depositada en un sustrato de vidrio o de aluminio en forma de disco. A través de un campo magnético, considerablemente alto y proyectado hacia la superficie, se logra un cambio en estado magnético, de ser necesario, invirtiendo la orientación magnética que tenga el material. La información se graba al generar transiciones magnéticas entre áreas con diferente orientación dentro del disco [1]. El sistema típico de un HDD, descrito en la Figura 2, consta de un cabezal, que se mueve de forma radial a gran velocidad y separado a una distancia de aproximadamente 10 nm del disco magnético [3], con un elemento que graba la información a través de patrones horizontales por medio de inducción magnética y un elemento de lectura tipo GMR que mide el campo magnético remanente entre las transiciones de zonas con magnetización opuesta [6].

En la unidad HDD, el disco (o discos) se mantiene girando a velocidades cercanas a 10.000 rpm y mientras gira, el cabezal graba, borra o lee los datos almacenados en los estados magnéticos [3]. Estos estados básicamente se localizan a nivel de la estructura de granos débilmente acoplados (por ejemplo, en una aleación de CoPtCrX , con X como Ta o B como la mostrada en la Figura 3), debido a la forma en la que se hace crecer el material para que tenga una orientación cristalográfica definida, así como tamaño y distribución del grano adecuado para el uso en una unidad HDD [6]. Adicional a esto el material tiene un recubrimiento que lo protege de oxidación y daños mecánicos. De esta forma, la estructura de granos posibilita el almacenamiento de transiciones magnéticas prácticamente en todo el material con una densidad de almacenamiento solo limitada por el tamaño de grano [3].

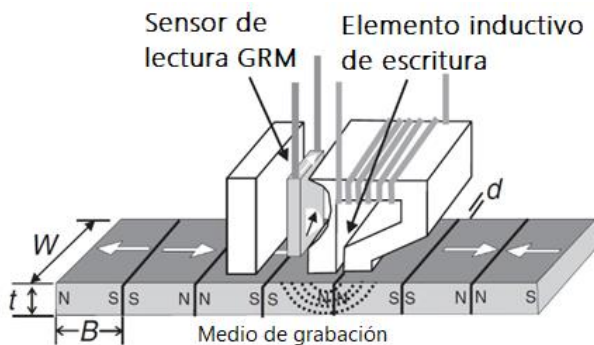


Figura 2. Esquema del cabezal de escritura/lectura en un HDD [6].

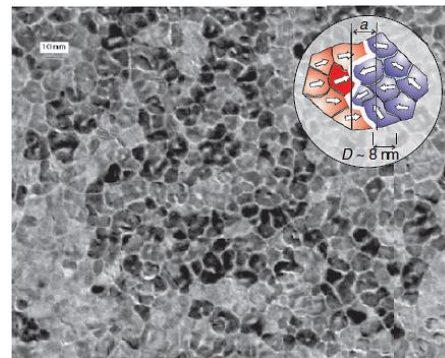


Figura 3. Imagen de TEM de la aleación CoCrPtB . El recuadro muestra esquemáticamente la transición magnética alrededor de las fronteras de grano [6].

1.2.2 Método de Almacenamiento en Memoria “Flash”

La tecnología que se aplica en las memorias “Flash” se empezó a desarrollar desde la década de 1970 con semiconductores aplicados en una memoria tipo ROM programable-borrable llamada EPROM (Erasable Programmable Read-Only Memory, por sus siglas en inglés) [1]. En la década de 1980 como tal se presenta la memoria “Flash” desarrollada por Fujio Masuoka en 1987 [7], mientras trabajaba para Toshiba. El concepto básico aplicado en este tipo de memorias es la acumulación de carga en una Compuerta Flotante “FG” (Floating Gate, por sus siglas en inglés) controlada de manera eléctrica por una Compuerta de Control “CG” (Control Gate, por sus siglas en inglés) [1, 3, 4, 8]. El dispositivo de la Figura 4, muestra el esquema típico de un transistor MOS (Metal-oxide-semiconductor, por sus siglas en inglés) que funciona a través de FG tal como las memorias “Flash”. Aquí se encuentran las dos compuertas separadas y aisladas eléctricamente una de la otra, pero los campos eléctricos se superponen vistos desde el canal del transistor [5]. Entre el canal y la FG se encuentra el óxido de tunelamiento que actúa como una compuerta dieléctrica y en general es un óxido que puede estar entre los 120 nm [5] y los 10 nm [8] de espesor; a través de éste se genera, ya sea por tunelamiento de electrones o por Canal de Electrones “Calientes” (Channel Hot Electron, CHE por sus siglas en inglés) por inyección, desde el canal del transistor el paso de electrones hacia la FG, lo cual depende solo de la forma en la que se conecte el dispositivo para la programación [1]; esto se ampliará más adelante.

La capa de dieléctrico que separa las dos compuertas es más gruesa que la descrita anteriormente, con valores que van de los 200 nm [5] a los 20 nm [8], en algunos dispositivos es una triple capa de óxido-nitruro-óxido (ONO) y ésta impide que los electrones puedan pasar de una compuerta a la otra [4, 8].

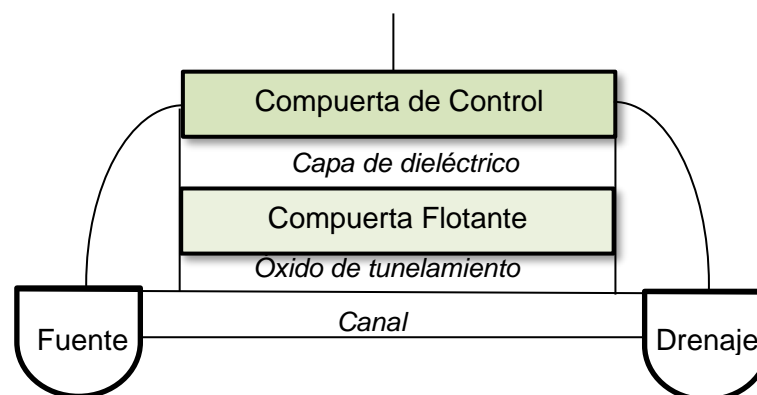


Figura 4. Diagrama esquemático de la sección transversal de una celda para memoria “Flash” con estructura de FG tipo transistor MOS [1, 4, 8]

En el diseño de la celda, la llamada FG es una capa de Silicio policristalino, la cual se encuentra aislada al estar rodeada de dieléctricos. De esta forma la FG se comporta como un electrodo de almacenamiento de carga, es decir, la carga inyectada en esta capa permanece allí durante mucho tiempo (varios años dependiendo de la calidad del semiconductor de la compuerta[5] y de la calidad del óxido de tunelamiento [8]), esta carga atrapada en la FG determina dos condiciones: primero

permite una modulación del voltaje aplicado en la CG respecto a lo que se espera percibir en el canal, lo que determina la facilidad con que la corriente pasa por el canal de la fuente al drenaje. Segundo, en ausencia de voltaje en la CG, el potencial acumulado por la carga en la FG por sí solo afecta el potencial en el canal [1].

De esta forma para programar los datos en el dispositivo la clave se encuentra en el almacenamiento de carga en la FG. Como se había mencionado existen dos métodos para tal fin: por un lado, se tiene el efecto túnel Fowler-Nordheim (FN) (Figura 5), que es un tunelamiento que se induce a través de un campo eléctrico, aquí se requiere colocar un alto voltaje negativo en la fuente y el drenaje del transistor (~ 7 a 12 V [1]) mientras en la CG se establece un alto voltaje positivo, con esta disposición se forma una corriente de tunelamiento a través del óxido que permite que los electrones “atravesen” esta capa y se ubiquen en la FG sin romper las propiedades dieléctricas del óxido [1, 8, 9].

Otra forma de lograr almacenar carga en la FG se encuentra el método de Canal de Electrones “Calientes” por inyección, donde se hace pasar una corriente alta por el canal desde la fuente hacia el drenaje y se coloca un potencial positivo en la CG, en esta configuración la energía electrónica aumenta y los electrones logran superar la barrera de potencial entre el óxido y la banda de conducción del silicio, ubicándose en la FG y agregando potencial a ésta [1, 5, 8].

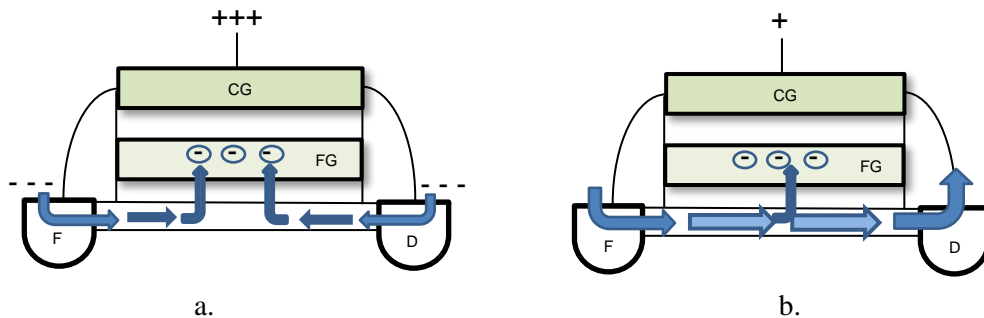


Figura 5. Esquema de los métodos de programación de la celda por método (a) efecto túnel Fowler-Nordheim y (b) Channel Hot Electron. [1]. Las letras usadas representan, F: Fuente, D: Drenaje, CG: Compuerta de control, FG: Compuerta flotante.

Para la lectura de los datos almacenados a través de carga, se establece el estado neutro o sin carga en la FG como asociado al estado lógico “1”; en este estado la corriente fluye fácilmente a través del canal registrando, con un voltaje controlado para esta operación, corrientes del orden de decenas de microamperios; por otro lado, cuando hay carga almacenada en la FG, se encuentra cargada negativamente, la corriente no fluye fácilmente a través del transistor, es decir, la corriente registrada en la lectura se encuentra en la escala de microamperios y por tanto a este se le asigna un estado lógico “0” [5, 8]. El tiempo requerido para escribir o leer datos mediante este proceso suele ser del orden de microsegundos por dato. Para el proceso de borrado tanto la fuente como el drenaje se conectan a tierra y con un alto voltaje en la CG los electrones retornan al canal dejando la FG sin carga [1].

Las memorias Flash tienen dos formas de configuración para conectar las celdas donde se almacena información. Está la configuración NOR (tipo compuerta lógica Not-OR) que conecta entre si las celdas en paralelo [1], permite un acceso más rápido de la información (ya que se puede realizar de manera aleatoria), requiere de tiempos de programación /borrado mayores, así como mayor área dentro del dispositivo para el almacenamiento de la información, lo que a su vez implica mayores costo de producción y mayor consumo de energía; su funcionalidad se enfoca en el almacenamiento de programas o códigos, información que pocas veces es modificada y la forma de programación típica para este dispositivo es CHE [4]. También se encuentra la configuración NAND (tipo compuerta lógica Not-AND) donde las celdas de almacenamiento se realizan en bloques en serie, por lo que es parte aleatoria parte serial, aquí se ahorra espacio dentro del material y en consecuencia aumenta la densidad de almacenamiento reduciendo costos de fabricación, se programa típicamente por efecto túnel FN [4]; la NAND tiene un menor consumo de energía que la NOR y en general se usa para el almacenamiento de datos (archivos, fotos, videos, música, etc.) pero los tiempos de acceso son mayores que en la NOR. De esta forma, dadas las ventajas la NAND sobre la NOR, ésta es la preferencia para la producción en masa de las memorias Flash comerciales [1, 4, 8, 9].

1.2.3 Falencias de los Dispositivos de Memoria Actuales

Una de las falencias más evidentes de los dispositivos de memoria actualmente comerciables es que no constituyen un tipo de memoria universal por lo cual se espera que las nuevas generaciones de dispositivos logren integrar las ventajas de las memorias volátiles con las no volátiles [3].

Por su parte en almacenamiento tipo HDD tras la enorme evolución que ha tenido y que ha desembocado en los dispositivos de alta densidad de almacenamiento actuales, además de superar problemas respecto al aumento en la temperatura durante su funcionamiento, aún son muy sensibles respecto al movimiento y la vibración, por lo que su uso en dispositivos móviles es mínimo [1]; también se reporta que las principales fallas del dispositivo se encuentran en los circuitos adjuntos a la unidad para la lectura/escritura o borrado, donde a pesar de contar con circuitos que corrigen errores, si se genera un deterioro de los “chips” se pierde la comunicación con la unidad.

Respecto a las memorias Flash NAND las cuales compiten respecto a la capacidad de almacenamiento con los HDD y se han logrado integrar fácilmente a los dispositivos móviles y a equipos estáticos como las actuales unidades de disco de estado sólido (SDD), se resalta que esta tecnología es propensa a los errores de “bit” debido a eventos de ruptura en la celda [4]; también se reporta degradación del material tras múltiples ciclos de programación [1] y de acuerdo a los últimos avances que incluyen métodos de almacenamiento multinivel por celda o 3D, se prevé que en los próximos años llegará a su límite de escalamiento, dado el creciente flujo de datos que se manejan y el desarrollo acelerado de dispositivos electrónicos que requieren de una NVM cada vez con mayor capacidad de almacenamiento [1, 4, 5].

1.3 NVM Emergentes

Dadas las limitaciones de los actuales dispositivos de memoria, sumado a la cantidad de componentes adicionales (protocolos de conexión, buses de datos, etc.) que se requieren para su

funcionamiento e intercomunicación y contrastándola con las exigencias del mercado respecto a la velocidad de operación de los dispositivos, sean móviles o estáticos, se requiere del surgimiento de un componente que permita integrar los diferentes tipos de memoria (SRAM, DRAM, Flash NAND, NOR o unidades de disco duro (HDD)) en una memoria universal. Además, se debe considerar para este nuevo dispositivo que sea capaz de soportar el gran flujo de información y de datos que deben procesarse cada minuto, teniendo en cuenta que la gran mayoría de las actividades de la vida cotidiana requieren del uso y procesamiento de la información digital [4, 10].

A partir de estas condiciones surgen las investigaciones en tecnologías y materiales aplicables a los dispositivos de NVM y que además no requieran almacenamiento basado en carga [10]. Algunos de los mecanismos en investigación son nuevas aplicaciones de fenómenos que se han investigado incluso desde antes del surgimiento de la memoria Flash [2], la gran mayoría con una característica en común: la conmutación entre dos estados. Algunos de los fenómenos en investigación incluyen transiciones de fase, reconfiguración molecular, estados mecánico-cuánticos, entre otros [3]. Estos mecanismos incluyen materiales dieléctricos ferroeléctricos, metales ferromagnéticos, calcogenuros, óxidos de metales de transición, materiales de carbono, etc. [11].

Entre las características que se han determinado como “ideales” para la nueva generación de NVM se encuentra que tenga una gran velocidad para los procesos de programación, lectura, borrado (del orden de los *ns* o menor), bajo consumo de energía, bajo voltaje de operación (menor a 1V), tiempo de retención mayor a 10 años, mínima degradación lo que le permita completar hasta 10¹⁷ ciclos de programación y buena escalabilidad. Dado que son expectativas ideales es casi imposible que un sólo dispositivo logre cumplir con todas, sin embargo, los dispositivos emergentes de NVM logran integrar varias de estas características [11].

1.3.1 Breve descripción de las NVM Emergentes

A continuación, en la Figura 6, se presenta un esquema que muestra algunos de los actuales prototipos y tecnologías en memorias emergentes en investigación, sobre las cuales se tienen altas expectativas para ser consideradas como viables en la nueva generación de memorias, así como un breve acercamiento a algunas de ellas, excluyendo a las memorias con aplicaciones de materiales orgánicos por no ser de interés en el presente trabajo.

La memoria FeRAM tiene como base el uso de un material ferroeléctrico, depositado como película delgada de algunos cientos de nm de espesor, que se inserta entre dos electrodos [2, 3]. Al someter esta disposición a ciclos de Voltaje de $-V$ a $+V$ se obtiene una curva de histéresis simétrica que caracteriza dos estados de polarización en el material en $V = 0$ [3]; los materiales más usados para la capa ferroeléctrica son PZT ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$), SBT ($\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$) y BLT ($(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) [2,3,12]. Los PZT son usados debido a los fuertes efectos de polarización remanente lo que permite mayores tiempos de retención de información; mientras el SBT se usa debido a su bajo campo coercitivo, lo que permite reducir el voltaje de programación [11]. Las investigaciones en este prototipo de memoria han mostrado que presenta una velocidad de conmutación entre los dos estados de polarización del orden de los cientos de *ps* (picosegundos) y retención de la polarización en ausencia de campo eléctrico [3]. La principal dificultad del dispositivo es la integración con los

procesadores CMOS ya que genera degradación durante la integración, este es un tópico sobre el cual se está investigando ampliamente en la actualidad [2, 3, 12].

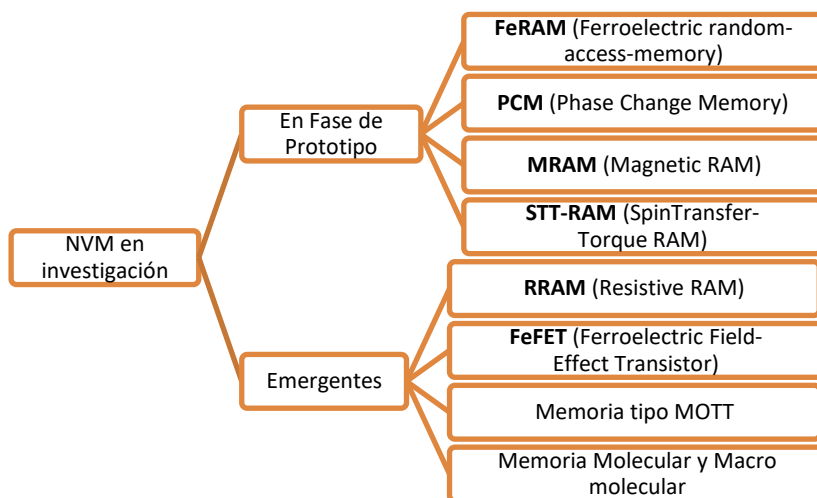


Figura 6. Taxonomía de las NVM en investigación [4, 11].

Por su parte la memoria ferroeléctrica FeFET es un dispositivo similar a las actuales memorias DRAM que consiste en un transistor tipo MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor-Field-Effect-Transistor, por sus siglas en inglés) ilustrado en la Figura 7 y un capacitor, pero con resultados aplicables en NVM. En la FeFET se reemplaza el aislante, que convencionalmente es un dieléctrico, por una capa de material ferroeléctrico como el usado en las FeRAM, modulando la conductancia en el canal a través de la conmutación en la polarización del material ferroeléctrico [3, 11]. Se ha investigado alrededor de la estructura MFIS (Metal-Ferroelectric-Insulator-Semiconductor, por sus siglas en inglés) de manera que se coloca una capa adicional entre el canal y el material ferroeléctrico (nombrada “Insulator”), uno de los materiales sobre los cuales se han obtenido resultados favorables para aplicaciones en FeFET en esta capa es el HfO_x dopado con Si y HfAlO [11, 13]. Las FeFET muestra mejoras frente a la velocidad de conmutación (~ 20 ns), pero aún se encuentra degeneración del material debido a corrientes parásitas tras varios ciclos de programación [3, 11, 13].

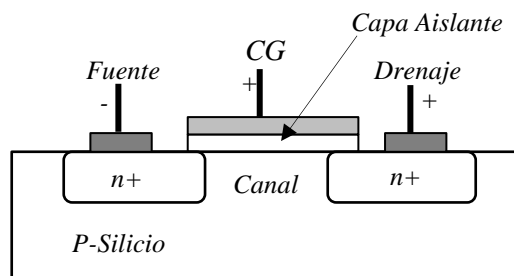


Figura 7. Diagrama esquemático de la sección transversal de un transistor tipo MOSFET [3]

La memoria Magnética MRAM se caracteriza por una celda que presenta una unión MJT (Magnetic-Tunnel-Junction, por sus siglas en inglés), la estructura tiene una disposición básica de dos materiales ferromagnéticos separados por una capa de material aislante [2, 3, 14, 15]. Se tienen estudios sobre la estructura formada por $\text{CoFeB}/\text{AlO}_x/\text{CoFeB}$ o con MgO como aislante con resultados favorables [2, 14]. En esta estructura, uno de los ferromagnéticos se encuentra en un estado de polarización fija,

mientras que el otro presenta un campo coercitivo bajo, que le permite un cambio en el estado de polarización por medio de un campo magnético externo como se muestra en la Figura 8 [14]. El objetivo de este campo magnético externo es generar que entre las capas ferromagnéticas se dé una alineación paralela o antiparalela, lo que en consecuencia presenta dos estados de resistencia ligados a estas alineaciones: para la alineación paralela el estado es de baja resistencia y para la antiparalela el estado es de alta resistencia, esto se conoce como TMR (Tunnel-Magneto-Resistance, por sus siglas en inglés). Este tipo de memorias presenta ventajas respecto a la degradación del material tras ciclos de programación y tiempos de conmutación del orden de los *ns*, lo que se traduce en velocidades de lectura y escritura muy altas [3]; otra ventaja de las MRAM es su alta tolerancia a la radiación por lo que se han usado prototipos en aplicaciones espaciales [2, 14]. Pese a las ventajas que presenta, se han encontrado inconvenientes para reducir el consumo de energía, ya que para la programación o borrado de información, es decir para realizar cambios en el estado de polarización de la capa libre por medio de inducción magnética, la corriente requerida es alta y aumenta más cuando la intención es reducir el tiempo de programación. Otra desventaja que presenta es que al reducir de tamaño la celda de almacenamiento se disminuye la capacidad de retención de información ya que no se puede garantizar estabilidad térmica y por tanto estabilidad de los materiales ferromagnéticos [16].

Una evolución de las memorias MRAM es la memoria STTRAM, que conserva la estructura de tres capas, dos ferromagnéticos separados por un aislante (típicamente MgO), donde uno de los ferromagnéticos tiene polarización fija (capa fija) y en el otro se puede modificar (capa libre), generando que las capas puedan estar polarizadas con un ordenamiento paralelo o antiparalelo. La diferencia entre las dos memorias radica en la forma en la cual se modifica la orientación de los espines en la capa libre. La teoría e investigaciones en “Spin Torque Transfer” demostraron en 1999 [17] que al someter a un ferromagnético a una corriente eléctrica de polarización se puede modificar su magnetización [2, 3, 11, 15,17], de forma que no es necesario aplicar un campo magnético externo para invertir el estado en la capa libre y basta con hacer fluir una corriente de polarización de spin de manera perpendicular a la orientación de las capas en la dirección correcta, para generar un torque que modifique o mantenga el estado de polarización en la capa libre y así disponer los estados relativos entre las dos capas (paralelo o antiparalelo) y el TMR correspondiente. Se ha encontrado además que al reducir de tamaño la celda el efecto de transferencia de espín no se ve afectado [3, 15]. Esta mejora en el mecanismo de escritura o borrado de información en la celda permite una optimización en términos energéticos, ya que la corriente necesaria se reduce considerablemente, requiriendo aproximadamente un 2% de la corriente utilizada para el cambio en el estado de polarización en una MRAM, también presenta tiempos de programación < 10 *ns* y resistencia al desgaste con hasta 10¹² ciclos [11].

Los inconvenientes presentados por esta memoria básicamente se encuentran en la forma en la que se lee la información ya que el proceso de programación y lectura se realizan de la misma forma, lo que ha generado operaciones de escritura falsas disminuyendo la fiabilidad del dispositivo [15].

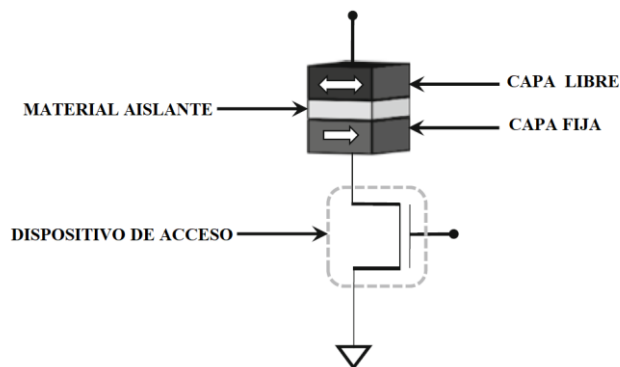


Figura 8. Esquema de la arquitectura de una celda MRAM [15]

La memoria tipo PCM (Phase Change Memory, por sus siglas en inglés) es un dispositivo de almacenamiento que usa las características de cambios de estado reversibles, entre amorfo y cristalino, de aleaciones ternarias semiconductoras como las desarrolladas con Ge-Sb-Te (GST) [11]. La fase cristalina se caracteriza por tener baja resistencia y la fase amorfa por ser de alta resistencia [2, 15]. El uso de estos materiales para el almacenamiento de información no es reciente, desde el descubrimiento de las aleaciones tipo GST y sus aplicaciones en dispositivos de almacenamiento óptico de datos, como el disco compacto (CD-ROM) y los discos versátiles digitales (DVD), en la década de 1990 se logró la masificación de este tipo de dispositivos de almacenamiento de datos que presentaban ventajas frente a los cassettes y disquetes [3]. El dispositivo tiene como tal una capa compuesta por el semiconductor PCM y un nanofilamento calentador, depositado entre dos electrodos, el filamento se conecta al electrodo inferior y el PCM entre éste y el electrodo superior. De forma que las transiciones del material entre un estado amorfo y cristalino se producen en la región cercana al filamento [3, 15]. Así los materiales usados en la construcción de la celda y el tamaño de ésta determinan el rendimiento de la PCM, aquí se ha encontrado que al disminuir la celda de tamaño las propiedades de cambio de fase se mantienen [11, 15]. Para la lectura de la información almacenada en los estados se usan pulsos de baja corriente para determinar la conductividad del material. De esta memoria se destaca la velocidad de programación donde en la literatura se registran tiempos de ~ 100 ns así como resistencia del material con alrededor de 10^9 ciclos de programación [15]. La desventaja más notoria de la PCM radica en que para su funcionamiento, es decir para que se produzca un enfriamiento del material tras el proceso de programación o borrado se requiere de bajas temperaturas y por tanto la memoria no se ha logrado llevar a funcionamiento óptimo a temperatura ambiente [2, 11].

Algunas de las investigaciones recientes centran su atención en las memorias de tipo resistivo y se proyecta este mecanismo como el que tiene mayor probabilidad de integrar los requerimientos que para los nuevos dispositivos es la RRAM [4, 10, 11], en la siguiente sección se amplía la información respecto a este tipo de memoria y sus implicaciones en el presente trabajo.

1.3.2 Memorias de tipo resistivo RRAM

Las memorias tipo RRAM se basan en un fenómeno descubierto en la década de 1960 [18], donde se encuentra que para cierto tipo de aislantes y óxidos de metales de transición existen cambios en

el estado de resistencia al aplicar pulsos de voltaje o corriente a través del material. Sin embargo, hasta el año 2000 surge el interés en este tipo de materiales para aplicaciones en memorias cuando se encuentran procesos de conmutación en películas delgadas de óxidos con estructura de perovskita reproducibles y adaptables al concepto de memoria [19].

El tipo de celda que se usa en las RRAM es una estructura tipo Metal-Aislante-Metal (MIM por sus siglas en inglés) tal como se encuentra en la Figura 9(a), los metales, que corresponden a los electrodos de la celda, pueden ser del mismo material o de diferente y el sistema se considera un dispositivo electrónico programable entre dos estados [3]. La conmutación resistiva se caracteriza por un comportamiento de histéresis en la curva de corriente-voltaje, donde se presentan cambios en la resistencia entre un estado de alta resistencia (High Resistance State, HRS por sus siglas en inglés) y un estado de baja resistencia (Low Resistance State, LRS por sus siglas en inglés). De manera que, el proceso de conmutación entre el estado HRS y el LRS se denomina el establecimiento o “Set” y la transición inversa, es decir el paso del estado LRS al HRS se denomina restablecimiento o “Reset” [2, 3, 10, 20]. De acuerdo con la forma en la que se establezca la conmutación entre el “Set” y el “Reset”, es decir la polaridad eléctrica requerida para establecer o reestablecer el dispositivo, se puede clasificar la conmutación en dos modos básicos: Unipolar y Bipolar, los dos con un comportamiento no volátil. En la conmutación Unipolar (ver Figura 9(b)), tanto el “Set” como el “Reset” se producen con un voltaje en la misma polaridad de forma que la conmutación solo depende del voltaje aplicado, de esta forma tanto el “Set” como el “Reset” se dan de manera simétrica en voltajes positivos y negativos. Para la conmutación Bipolar el proceso de “Set” y “Reset” se dan solo en polaridades de voltaje opuestas (ver Figura 9(c)), es decir si el “Set” se puede dar al aplicar voltajes positivos, el “Reset” solo se dará para voltajes negativos y no son necesariamente simétricos entre sí, por tanto, luego del proceso de establecimiento, aplicar un voltaje con la misma polaridad no restablece la celda [3, 10, 20].

Después de establecerse el estado de resistencia, como HRS o LRS, dicho estado se lee mediante un barrido a través de la celda con una pequeña tensión. Este dispositivo mantiene el estado programado durante un tiempo determinado, cuyas expectativas llegan a los 10 años [10].

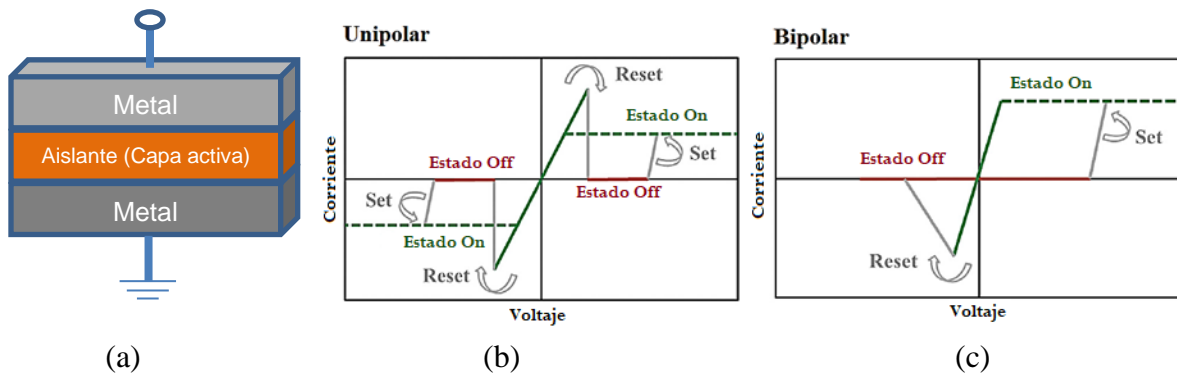


Figura 9: (a) Esquema de la celda RRAM, (b) Curva I - V para la conmutación Unipolar, (c) Curva I - V para la conmutación Bipolar. Imágenes (b) y (c) tomadas de [20].

La descripción física alrededor de cómo se cambian los estados de resistencia en el material aislante o en el óxido que se coloca en la capa activa de la celda ha sido un tema de discusión [21-23], en publicaciones recientes se ha llegado a un acuerdo respecto a un modelo de formación y ruptura de filamentos conductores dentro de la capa activa o aislante. De modo que el estado ON, correspondiente al proceso de establecimiento (“Set”), se debe a la formación de un filamento que permite el paso de la corriente por la capa activa a manera de un material óhmico, en consecuencia, la ruptura del filamento determina el estado OFF que se debe al proceso de restablecimiento (“Reset”) de la celda [2, 3, 10, 20, 24]. Dentro del modelo de filamento se han caracterizado dos efectos que han sido la base para explicar la conmutación, especialmente en los óxidos metálicos: la memoria ECM (Electrochemical Metallization Memories, por sus siglas en inglés) y la memoria VCM (Valence Change Memory, por sus siglas en inglés).

La ECM es un proceso en el cual la capa activa se comporta como un electrolito en estado sólido, y en la celda uno de los electrodos es un metal noble como Au, Pt o W y el otro es un metal electroquímicamente activo como Ag o Cu. Inicialmente el electrolito tiene un estado de alta resistencia, pero al aplicar un campo eléctrico externo el electrodo de metal activo se oxida produciendo en la interfaz entre el metal y el aislante cationes metálicos que migran a través de la capa activa de la celda hacia el electrodo de metal inerte, generando procesos de nucleación y por tanto la formación de filamentos conductores que disminuyen el espesor efectivo de la capa aislante hasta llegar estado ON de la celda, la cual pasa de HRS a LRS. Al invertir la polaridad del campo eléctrico aplicado se produce un efecto de calentamiento Joule que se suma a la migración de los cationes en la dirección opuesta y por tanto se produce la ruptura del filamento conductor, llevando al sistema de LRS a HRS y restablece la celda, estado OFF. Este modelo se ha propuesto para la conmutación en celdas como Ag/Ag₂S/Pt [3], Pt/HfO₂/TiN [20], Al/Cu/GeO_x/W [24] entre otras. Este tipo de memoria usualmente se le nombra como catiónica.

Por su parte la VCM, denominada sistema aniónico, es la descripción más ampliamente usada para dispositivos RRAM con óxidos de metales de transición binarios, perovskitas y algunos óxidos transparentes [24]. El proceso de cambio de valencia se explica a partir de la migración de iones de oxígeno en la capa activa al imponer un campo eléctrico a ésta. Así la conmutación resistiva se atribuye a la generación de vacancias de oxígeno debido a esta migración, las cuales forman el filamento conductor entre los dos electrodos [2, 10, 24, 25]. El desarrollo y comprensión del proceso de formación de filamentos es un campo de estudio activo. Debido a esto el modelo aún se encuentra en desarrollo y se atribuye diferentes efectos que se dan al aplicar una tensión entre los electrodos, así por ejemplo en “*Emerging Non-Volatile Memories*”[2] atribuyen el fenómeno a tres efectos: la modulación de la barrera Schottky por inyección de carga en la interfaz, la reducción y modulación del ion de oxígeno en la interfaz y la captura y extracción de carga en los sitios de vacantes y en “*Memristive devices for computing*”[25]; se sugiere formación de filamentos debida a: deriva por gradiente de potencial eléctrico, electro-migración al asumir una energía cinética electrónica, difusión Fick debido al gradiente de concentración de iones, y termoforesis debida al gradiente de temperatura.

En general se ha encontrado que el fenómeno de conmutación resistiva se da más fácilmente con películas delgadas de óxidos amorfos o policristalinos [10]. Cualitativamente se describe que, al aplicar una tensión entre los electrodos, los átomos de oxígeno dentro del óxido se salen de la red

(preferentemente en las fronteras de grano), convirtiéndose en iones de oxígeno (O^2). Estos iones migran hacia el electrodo que hace las veces de ánodo, el cual preferentemente es de metal oxidable, dejando a su vez vacancias de oxígeno en la capa activa. Las vacancias son las que forman el filamento conductor por donde puede fluir la corriente dejando el sistema en estado ON. Para restablecer el sistema se hace migrar nuevamente los iones de oxígeno en la dirección opuesta (hacia el óxido) ya sea aplicando una tensión en de la misma polaridad y esperando que se eleve la temperatura localmente en el filamento conductor generando un calentamiento Joule (conmutación Unipolar), o aplicando una tensión de polaridad inversa (conmutación Bipolar), lo que destruye parcialmente el filamento conductor y el sistema queda en estado OFF [2, 10, 20, 24]. Para la lectura del estado programado en la celda RRAM se realiza un barrido de voltaje con cualquier polaridad que esté por debajo de la tensión de “Set” o “Reset” [2].

La memoria RRAM se ha considerado como un dispositivo potencial en NVM con capacidad no solo de reemplazar la tecnología de almacenamiento Flash, sino además, por las velocidades de programación que son cercanas a las de la DRAM se considera un dispositivo para aplicaciones integradas como memoria de clase de almacenamiento (Storage Class Memory, SCM por sus siglas en inglés) [10, 26]. Sin embargo, aún se espera que las nuevas investigaciones arrojen resultados favorables respecto a la retención de datos, resistencia de la memoria a los ciclos de programación [3], integración con los procesos CMOS y fiabilidad del dispositivo para producción a nivel industrial [20], disminuir los voltajes de programación y tener la capacidad de integración 3D [10] así como el control de la variabilidad y los procesos de ruido que afectan la estabilidad de los datos después de la programación [26].

1.4 Memorias RRAM: estado actual de los dispositivos con TiO_2

La conmutación resistiva se ha estudiado ampliamente en óxidos metálicos binarios como TiO_x , ZrO_x , HfO_x , VO_x , NbO_x , TaO_x , MnO_x , FeO_x , CoO_x , NiO_x , CuO_x , ZnO_x , etc. [2, 3, 11], caracterizando dichos materiales en dispositivos de conmutación, que como principal aplicación se ha proyectado a NVM.

Entre estos diversos materiales se destaca la creciente investigación en HfO_2 , NiO y TiO_2 [3], proponiendo se esta forma al TiO_2 como candidato promisorio para las aplicaciones en la próxima generación de NVM. El TiO_2 también ha sido objeto de investigación para aplicaciones en tecnología como en las celdas solares sensibilizadas, sensores de gas, de hidrógeno y de ultravioleta (UV), debido al gap que presenta, el cual es relativamente amplio [27].

Desde el año 2000 el incremento en el estudio de conmutación resistiva en óxidos ha llevado a grandes avances con TiO_2 . De las investigaciones en películas delgadas de TiO_2 para uso como capa activa en las RRAMs se destaca la presencia de una considerable diferencia de resistencia entre el estado HRS y el estado LRS, con valores que llegan hasta un orden de magnitud para el estado ON y dos órdenes de magnitud para el estado OFF, en películas ultradelgadas de 7,5 nm [28] y con películas de 500 nm de espesor se ha logrado hasta cuatro órdenes de magnitud de diferencia entre los estados de resistencia [29]. También se presentan altas velocidades de conmutación tanto en el

“Set”, con tiempos de programación de 20 ns, como en el “Reset”, con tiempos de 30 ns [30], otros estudios reportan programación con pulsos de voltaje de 5 ns con resultados favorables [31]. Una de las mejoras que ha sido evidente es la respectiva a la resistencia al desgaste en los ciclos de programación, reportando de 10^5 ciclos [32] a valores $>10^6$ ciclos [31]. Otro punto a favor de las RRAM con TiO_2 es que gradualmente se ha logrado reducir el voltaje para el “Set” y el “Reset” pasando de valores de ± 5 V en 2007 [33] a valores de 0,6 V en el “Set” y -0,5 V en el “Reset” en 2018[28].

En la literatura se reporta que al depositar el TiO_2 como capa activa para la celda RRAM se han encontrado policristales en las fases de rutilo [31] y anatasa [30, 33-37] así como se ha encontrado en estado amorfo [28], además se han realizado investigaciones con nanobarras de TiO_2 [29], todos los anteriores con resultados favorables para la conmutación resistiva. Se reporta principalmente un comportamiento bipolar, que se traduce en una disminución del consumo de energía en la celda, ya que para el estado unipolar la corriente requerida en el “Reset” es considerablemente más alta [28-37]. Por otro lado, los depósitos de TiO_2 analizados tienen diferentes espesores, mostrando desde películas delgadas de cientos de nanómetros [29, 36, 37] hasta películas ultradelgadas de tan solo algunos nanómetros [28, 30], lo que se puede atribuir principalmente al tipo de técnica utilizada para tal fin, que pueden ser: procesos de oxidación en depósitos de TiN, [30, 31, 34], “Radio Frequency Sputtering” [28, 32, 33], procesos hidrotérmicos [29, 35], depósito por solución química [37] o evaporación por haz de electrones [38].

Estas son algunas de las razones por las cuales se ha centrado la investigación para aplicaciones en RRAM con TiO_2 demostrando ser un material atractivo para la próxima generación de memorias. En este sentido se ha elegido este material y sus propiedades de conmutación resistiva para el presente estudio. A continuación, se presentan algunas de las características del TiO_2 .

1.5 Características del TiO_2

El Dióxido de Titanio es un óxido que se produce naturalmente y por diferentes métodos químicos y físicos, cuya producción comercial inició en 1920 [39]. Industrialmente se usa el TiO_2 en productos como pinturas, plásticos y tintas como opacificante, también en recubrimientos resistentes a la corrosión, en productos cosméticos como absorbente del ultravioleta, en aditivos alimenticios entre otros usos. Este óxido es un compuesto inorgánico que existe en tres fases cristalinas de manera natural, Anatasa, Rutilo y Brookita y una adicional que fue sintetizada en 1980 nombrada $\text{TiO}_2(\text{B})$ [40].

De forma macroscópica, a presión atmosférica y temperatura ambiente, la fase más estable es el rutilo mientras que a escala nanométrica y temperaturas bajas es más abundante la fase anatasa [39]. En la figura 10 se muestra la estructura cristalina para las fases rutilo, anatasa y brookita del TiO_2 . Se evidencia en la figura que la estructura del rutilo es más compacta que la de la anatasa, esto presenta cambios en algunas propiedades físicas del TiO_2 como una mayor gravedad específica, cambios en el índice de refracción y mayor estabilidad química.

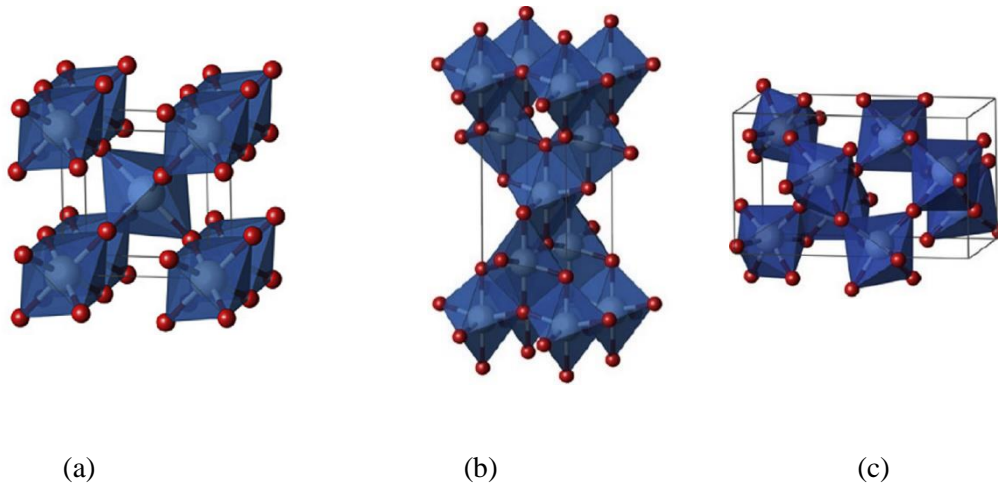


Figura 10. Estructura de octaedros de las fases (a) Rutilo, (b) Anatasa, (c) Brookita [39]

El rutilo y la anatasa poseen estructura cristalina tetragonal mientras que la brookita tiene estructura ortorrómbica. Las tres fases presentan forma de octaedro tipo TiO_6 distorsionado como bloque fundamental. En la fase anatasa la distorsión de los octaedros es mayor que en la fase rutilo. Otra característica que diferencia estas dos fases es que para la celda unitaria del rutilo hay dos unidades de TiO_2 y para la de la anatasa hay cuatro unidades de TiO_2 en ambos casos con número de coordinación seis para el Ti y tres para el O.

En un estudio realizado sobre las transiciones de fase para el TiO_2 [41] a través de caracterización de las muestras por difracción de rayos X, espectroscopia Raman y microscopía electrónica de transmisión, encuentran que las transiciones de fase dependen de dos factores: el tamaño de partícula y la temperatura a la cual se somete la muestra en procesos de recocido. En una muestra de TiO_2 , inicialmente amorfo, desde una temperatura de 200°C se encuentran fases mixtas de anatasa y rutilo, la intensidad máxima de los picos de anatasa se encuentra alrededor de los 550°C y al seguir aumentando la temperatura hacia los 750°C los picos característicos de la anatasa desaparecen encontrándose el material en fase rutilo únicamente y cuya transformación es irreversible [41].

El TiO_2 ha incursionado en aplicaciones en microelectrónica con resultados promisorios [42]. Este es un material semiconductor que en las fases anatasa y rutilo tiene un gap indirecto con valores de 3,2 y 3 eV [43] que son valores altos respecto a lo que se espera para un semiconductor. Sin embargo, el Ti al tener varios estados de oxidación permite la presencia de vacancias de oxígeno en la estructura cristalina, lo que para el TiO_2 se muestra como un dopaje tipo n con estados donantes de electrones que revela un aumento en la conductividad [44]. En este contexto el TiO_2 ha sido probado como material sustituto para la el SiO_2 en dispositivos MOSFET (Metal-oxide-semiconductor Field-effect transistor) [44].

Otra importante aplicación del TiO_2 se encuentra en dispositivos fotovoltaicos tipo celda solar, donde una película delgada de nanocristales de TiO_2 en contacto con un colorante de transferencia de carga permite el paso de electrones que se ubican en la banda de conducción del TiO_2 provenientes del colorante fotoexcitados y que se pueden usar para generar energía eléctrica [45].

Referencias

- [1] Coughlin, Thomas M. *Digital Storage in Consumer Electronics the Essential Guide*. 2018. Cham: Springer International Publishing. 978-3-319-69906-6.
- [2] Hong, Seungbum, Dirk, Wouters y Auciello, Orlando. *Emerging Non-Volatile Memories*. 2014. New York: Springer.
- [3] Lacaze, Pierre y Lacroix, Jean-Christophe. *Non-volatile Memories*. 2014. London: ISTE Ltd.
- [4] Dimitrakis, Panagiotis. *Charge-Trapping Non-Volatile Memories*. 2015. New York: Springer Science+Business Media. ISBN 978-3-319-15289-9
- [5] Campardo, Giovanni, Micheloni, Rino y Novosel, David. *VLSI-Design of Non-Volatile Memories*. 2005. Berlin Heidelberg: Springer.
- [6] *Magnetic recording: advancing into the future*. Moser, Andreas, y otros. 2002, Journal Of Physics D: Applied Physics, Vol. 35.
- [7] *New ultra-high-density EPROM and flash EEPROM with NAND structure cell*. Masuoka F, Momodomi M, Iwata Y, and Shirota R. 1987. Int. Electron Devices Meet, Vol. 33, pp. 552–555
- [8] *Introduction to Flash Memory*. Bez, Roberto, y otros. 2003. Proceeding of the IEEE, Vol. 91.
- [9] *NAND Flash Innovations*. Aritome, S. 2013. IEEE Solid-State Circuits Magazine, 5(4), 21–29.
- [10] *Resistive Random-Access Memory (RRAM): from devices to array architectures*. Yu, Shimeng. 2016. San Rafael, CA: Morgan y Claypool Publishers, Vol. 6.
- [11] *A review of emerging non-volatile memory (NVM) technologies*. Chen, An. 2016, Solid-State Electronics, ScienceDirect, págs. 25–38.
- [12] *Integration technology for ferroelectric memory devices*. Kim Kinam, Song Yoon J. 2003. Microelectronics Reliability, págs. 385–398
- [13] *Metal–Ferroelectric–Insulator–Semiconductor Memory FET With Long Retention and High Endurance*. Sakai Shigeki, Ilangovan Rajangam. 2004. IEEE Electron Device Letters, págs. 369–371
- [14] *Non-volatile magnetic random-access memories (MRAM)*. Sousa Ricardo C., Prejbeanu Lucian 2005. ELSEVIER C. R. Physique, págs. 1013–1021.

-
- [15] Kaushik Brajesh, Verma Shivam, Kulkarni Anant y Prajapati Sanjay. *Next Generation Spin Torque Memories*. 2017. Singapore: Springer.
- [16] *Têtes de lecture et mémoires magnétiques*. Nozières Jean-Pierre, 2012, Reflets de la Physique, págs. 12–16.
- [17] *Current-Induced Switching of Domains in Magnetic Multilayer Devices*. Myers E., Ralph D., Katine J., Louie R., Buhrman R. 1999, Science, págs. 867–870.
- [18] *Low-frequency negative resistance in thin anodic oxide films*. Hickmott T. W. 1962, Journal of Applied Physics , págs. 2669–2682.
- [19] *Reproducible switching effect in thin oxide films for memory applications*. Beck, A., y otros. 2000. Applied Physics Letters, Vols. 139-141.
- [20] *Resistance random access memory*. Chang Chang, Ting, y otros. 5, s.l. : Materials Today, 2016, Vol. 19.
- [21] *Nanoionics-based resistive switching memories*. Waser, Rainer y Aono, Masakazu. s.l. : Nature Materials, Vol. 6, págs. 158-164.
- [22] *Redox-Based Resistive Switching Memories – Nanoionic Mechanisms, Prospects, and Challenges*. Waser, Rainer, y otros. s.l. : Adv. Mater, 2009, Vol. 21, págs. 2632–2663.
- [23] *A Compact Model for Metal–Oxide Resistive Random Access Memory With Experiment Verification*. Jiang, Zizhen, y otros. 2016. IEEE Transactions On Electron Devices, Vol. 63, págs. 1884-1892
- [24] *State of the art of metal oxide memristor devices*. Mohammad, Baker, y otros. 2016. Nanotechnology Reviews, Vol. 5, págs. 311-329.
- [25] *Memristive devices for computing*. Yang, J. Joshua, Strukov, Dmitri B. y Stewart, Duncan R. 2013. Nature Nanotechnology, Vol. 8, págs. 13-24.
- [26] *Resistive switching memories based on metal oxides: mechanisms, reliability and scaling*. Ielmini, Daniele. 2016. Semiconductor Science and Technology, Vol. 31, págs. 1-25.
- [27] Quiroz, Heiddy. *Preparación Y Estudio De Las Propiedades Estructurales, Ópticas Y Morfológicas De Nanotubos De TiO₂ Para Su Aplicación En Sensores Ópticos*. 2014. Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia. 112 p.
- [28] *Highly Stable Ultrathin TiO₂ Based Resistive Random Access Memory with Low Operation Voltage*. Chen, Shi-Xiang, y otros. 2018. ECS Journal of Solid State Science and Technology, Vol. 7, págs. Q3183-Q3188.
- [29] *Reproducible resistive switching in hydrothermal processed TiO₂ nanorod film for non-volatile memory applications*. Senthilkumara, V., Kathalingama, A. y Kannana, V. 2013, Sensors and Actuators A: Physical, págs. 135-139.

- [30] *TiO₂ anatase nanolayer on TiN thin film exhibiting high-speed bipolar resistive switching*. Fujimoto, Masayuki, y otros. 2006. Applied Physics Letters, Vol. 89, págs. 223509.
- [31] *High speed resistive switching in Pt/TiO₂/TiN film for nonvolatile memory application*. Yoshida, Chikako, y otros. 2007. Applied Physics Letters, págs. 2235101-2235103.
- [32] *Enhanced resistance switching stability of transparent ITO/TiO₂/ITO sandwiches*. Yang, Meng, Pei-Jian, Zhang y Zi-Yu, Liu. 2010. Chinese Phys. B, Vol. 19, pág. 037304.
- [33] *Resistive switching in a Pt/TiO₂/Pt thin film stack - a candidate for a non-volatile ReRAM*. Schroeder, Herbert y Jeong, Doo Seok. 2007, Microelectronic Engineering, págs. 1982-1985.
- [34] *Resistive switching in Ag-TiO₂ contacts*. Ghenzi, N, y otros. 2012, Physica B, SciVerse ScienceDirect, págs. 3096-3098.
- [35] *Nanostructured TiO₂ thin film memristor using hydrothermal process*. Dongale, T.D., y otros. 2014, Journal of Alloys and Compounds, págs. 267-270.
- [36] *Oriental growth and resistive switching behavior of anatase TiO₂ thin films*. Wu, Weibing, y otros. 2015, Materials Chemistry and Physics, págs. 76-81.
- [37] *Uniform resistive switching properties of fully transparent TiO₂-based*. Zou, Lilan, y otros. 2017. Journal of Alloys and Compounds, ScienceDirect, pág. 1180-1184.
- [38] *Variation of switching mechanism in TiO₂ thin film resistive random access memory with Ag and graphene electrodes*. Hu, Yushi, y otros. 2013. Microelectronic Engineering, págs. 42-47.
- [39] *Review of functional titanium oxides. I: TiO₂ and its modifications*. Rahimi, Nazanin, Pax, Randolph A. and Gray, Evan MacA. 2016. Progress in Solid State Chemistry, Vol. 44, pp. 86-105.
- [40] *Titanium Dioxide Nanomaterials and Their Energy Applications*. Chin, J. 2009. Chinese Journal of Catalysis, Vol. 30, pp. 839-851
- [41] *UV Raman Spectroscopic Study on TiO₂. I. Phase Transformation at the Surface and in the Bulk*. Zhang, J. 2006. The Journal of Physical Chemistry B, Vol. 110, pp. 927-935.
- [42] *TiO₂-based structures for nanoscale memory applications*. Fröhlich, K. 2013, Materials Science in Semiconductor Processing, pp. 1186-1195.
- [43] *Study of the Bandgap of Synthesized Titanium Dioxide Nanoparticules Using the Sol-Gel Method and a Hydrothermal Treatment*. Valencia, Sergio, Marín, Juan Miguel and Restrepo, Gloria. 2010. The Open Materials Science Journal, Vol. 4, pp. 9-14.
- [44] *The Surface Science of Titanium Dioxide*. Ulrike, Diebold. 2003. Surface Science Reports, Vol. 48, pp. 53-229.
- [45] *Titanium Dioxide Nanomaterials and Their Energy Applications*. Xiaobo, Chen. 2009. Chinese Journal of Catalysis, Vol. 30, pp. 839-851.

2. Métodos y Técnicas Experimentales.

En el presente capítulo se presenta la técnica usada para el depósito de las películas delgadas de TiO_2 , así como los métodos y técnicas utilizadas para su caracterización estructural, óptica, morfológica y eléctrica, haciendo una breve explicación de los fenómenos físicos y modelos teóricos involucrados con los cuales se analizan los datos experimentales.

2.1 Depósito por medio de pulverización catódica asistida por campo magnético (DC Magnetron Sputtering)

La técnica de pulverización catódica “Sputtering” es una técnica ampliamente usada para depósito de películas delgadas sobre diversos sustratos, con aplicaciones en diferentes tecnologías como transistores y contactos para diodos [1]. En el presente trabajo se depositaron películas delgadas de TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{Co}$ por el método de DC “Magnetron Sputtering”, sobre diferentes sustratos para caracterizarlas y determinar su posible aplicabilidad en tecnologías NVM.

La pulverización es un proceso de bombardeo de una superficie sólida, llamada blanco, mediante iones acelerados hacia ésta, por tanto, los átomos de la superficie se desprenden a medida que las partículas energéticas colisionan o transfieren momento a éstos, los cuales pasan a fase vapor. Ésta es una técnica que se usa de forma masiva desde la década de 1970 y ha evolucionado en cuanto al grado de control y eficiencia de la técnica, gracias al desarrollo de nuevos métodos de formación de plasma a partir del uso de campos magnéticos [1].

La efectividad del proceso se basa en la transferencia de energía cinética de la partícula que incide y los átomos de la superficie. El fenómeno que se busca para el depósito de películas delgadas es la colisión de baja energía donde la partícula incidente golpea la superficie con una cierta inclinación, de manera que puede colisionar con dos átomos y transferir momento cinético a partir de la componente tangencial del momento total, desprendiendo así los átomos de la superficie. Por tanto, un aumento en el flujo de iones acelerados da como resultado un aumento en la cantidad de átomos que se desprenden del blanco [2].

En la Figura 11 se muestra el diagrama del sistema de “sputtering”, donde a través de la ionización de un gas inerte, por medio de una descarga eléctrica, se genera plasma dentro de una cámara de vacío, la superficie a atacar o blanco se encuentra conectada a una terminal negativa por lo que actúa como cátodo y dada esta configuración, al producirse el plasma se ve sometido al bombardeo de iones positivos provenientes de éste. El bombardeo además de pulverizar la superficie del blanco emite electrones secundarios que se aceleran hacia el plasma, donde interactúan con la energía

suficiente para producir nuevos iones mediante el proceso de ionización en cascada en el gas y compensando la pérdida de carga debida a las colisiones. En el electrodo, que actúa como ánodo del sistema, se ubican los sustratos a recubrir en donde finalmente se depositan los átomos pulverizados del blanco [1].

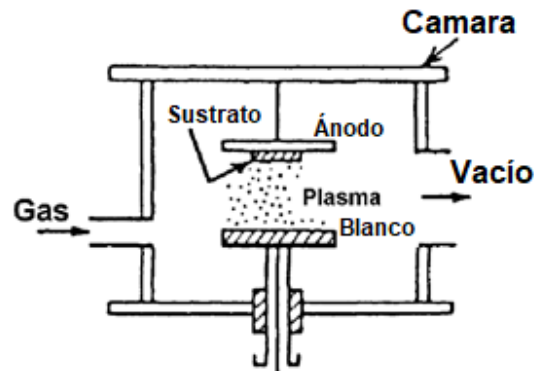


Figura 11. Diagrama del sistema de "Sputtering" [3].

Existen varios sistemas de pulverización catódica para el depósito de películas delgadas: Sistema de Diodo DC, Sistema de Diodo RF, Magnetron y Pulverización Catódica por Haz de Electrones. Para los intereses del presente trabajo se hará un acercamiento únicamente al método de Magnetron.

Para el método de pulverización con Magnetron, Figura 12, se superpone al cátodo un campo magnético de manera perpendicular al campo eléctrico. Aquí los electrones secundarios presentan un movimiento helicoidal, donde la dirección del centro de los ciclos es $\vec{E} \times \vec{B}$ y velocidad de desplazamiento de deriva es E/B , con E como el campo eléctrico de descarga y B como el campo magnético transversal superpuesto. La orientación del campo magnético está dispuesta de tal forma que la trayectoria de los electrones forma un circuito cerrado, lo que aumenta la cantidad de interacciones entre los iones del plasma y los electrones. El campo magnético también aumenta la densidad del plasma y en consecuencia el ataque al blanco por parte de los iones, incrementando la velocidad de pulverización. En este sistema la presión del gas dentro de la cámara de pulverización se puede reducir hasta 10^{-5} torr; esta baja presión de trabajo permite que el camino libre medio de las partículas desprendidas del blanco sea el óptimo para una alta tasa de deposición en el sustrato [3].

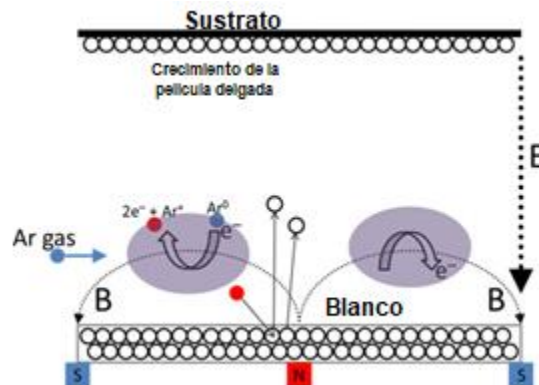


Figura 12. Diagrama del sistema de "Sputtering" en configuración DC "Magnetron" [4]

Para finalizar, se destaca que la técnica de depósito “Sputtering” presenta las siguientes características distintivas: depósito de gran cantidad de materiales y compuestos, depósito de baja temperatura ya que el blanco no requiere de ningún tipo de calentamiento, energía de llegada de los átomos o partículas del orden de las decenas de eV que es óptimo para la adherencia en el sustrato, y específicamente la técnica de Magnetron permite aumentar la velocidad de pulverización y en una configuración determinada aísla los sustratos del plasma y por tanto de la radiación de alta energía producida por éste [3].

2.2 Técnicas de caracterización

A continuación se presentan los métodos utilizados para la caracterización de las películas de TiO_2 y $TiO_2:Co$. Para determinar la estructura cristalina de las muestras se realizó difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés) que es una de las técnicas más usadas para investigar propiedades estructurales de los sólidos, además se analiza la morfología por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM). Se realiza una caracterización óptica de las muestras por medio de espectrofotometría UV – VIS NIR para analizar las propiedades ópticas del material. Para finalizar se realizan curvas IV a través de un control específico en los barridos cíclicos de potencial, donde se registran las corrientes entre los electrodos del dispositivo (ánodo y cátodo) en función del tiempo para un voltaje aplicado. Esto último determina su potencial aplicación en NVM.

2.2.1 Difracción de Rayos X (XRD)

El método de difracción de rayos X permite la identificación de compuestos cristalinos y policristalinos dando información acerca de las distancias atómicas en la red y su ordenamiento correspondiente, lo que permite identificar de forma cuantitativa los compuestos cristalinos presentes en la muestra, con base en que cada elemento y sustancia cristalina tiene un único patrón de difracción. Entonces, al comparar un difractograma de una muestra cualquiera con patrones ya establecidos, se puede determinar rasgos de la estructura cristalina de un material, entre los que se destaca orientación de monocristales, defectos, estrés, constantes de red, entre otras, y por tanto la identidad de la muestra.

Los rayos X se producen convencionalmente en un tubo de vidrio donde se dispone de un ánodo y un cátodo. Al hacer circular una corriente por un filamento éste se calienta y genera una nube de electrones a su alrededor, dichos electrones se aceleran a través de un campo eléctrico que se produce debido a la imposición de una diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo. Los electrones acelerados a gran velocidad chocan contra el ánodo el cual es un blanco metálico usualmente de W o Cu, produciendo un desprendimiento de electrones en las capas internas de los átomos [6]. Dado que se genera por este efecto una vacancia, ésta es ocupada por un electrón de una capa superior, esta reacción ocasiona que se expulse un fotón de alta energía (Rayos X) debido a la diferencia energética entre las capas Figura 13 (a), la cual se denomina radiación característica. Esta radiación se produce únicamente para ciertos valores que dependen de la diferencia de energías entre los estados entre los que puede decaer un electrón, en la Figura 14 se muestra el espectro de intensidad de rayos x para el molibdeno [7].

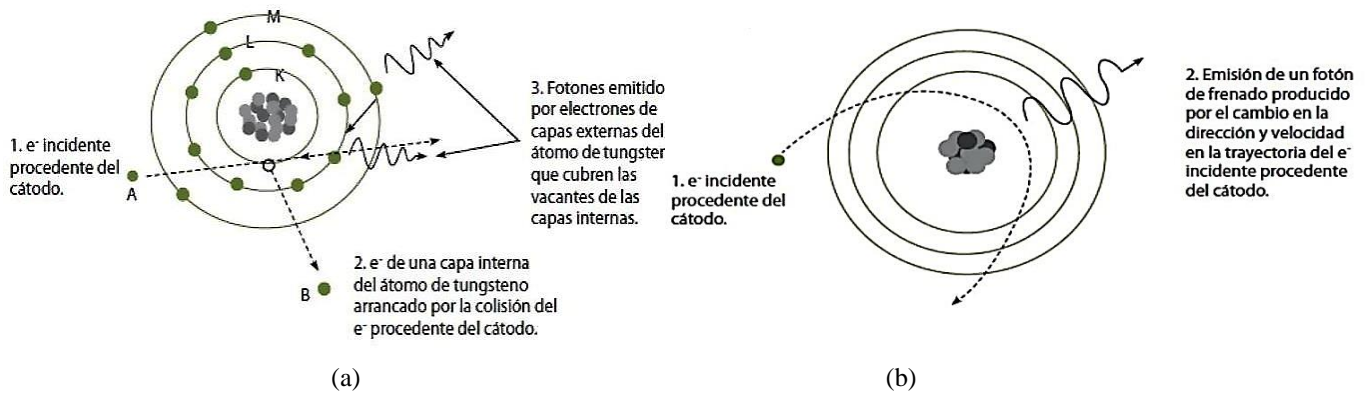


Figura 13. Diagrama de la emisión de rayos x (a) característica por dispersión de electrones y (b) por frenado. [5]

Adicional a la radiación característica se produce una radiación de frenado causada por la pérdida de energía cinética de algunos electrones acelerados hacia el blanco, que no interactúan con los electrones del átomo, pero sufre un cambio de dirección y frenado, Figura13 (b).

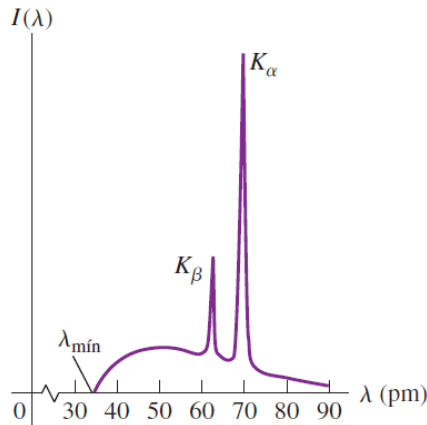


Figura 14: Intensidad por unidad de longitud de onda del espectro de rayos x característico del molibdeno. [8]

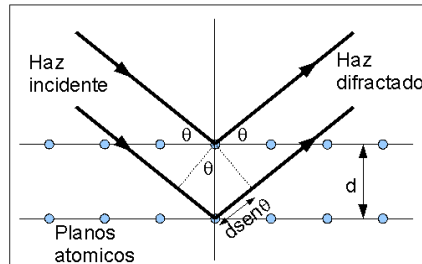


Figura 15. Diagrama de dispersión de acuerdo con la ley de Bragg. [9]

Al hacer incidir el haz de rayos X con un material se producen efectos de dispersión y debido a que la longitud de onda de los rayos incidentes es del mismo orden de las distancias interatómicas en la muestra, entre los 0,15 y 0,4 nm, se producen efectos de interferencia constructiva y destructiva de los rayos dispersados al interactuar con diferentes planos atómicos del material Figura 15

Luego de la interacción de los rayos X con un cristal, la representación de las intensidades de los rayos difractados describe las relaciones entre los vectores de la red del cristal y el vector de onda de la radiación dispersada, donde la interferencia constructiva conduce a soluciones discretas de la expresión denominada ley de Bragg.

$$2d \sin \alpha = n\lambda \quad (1)$$

Donde d es la distancia interplanar, λ es la longitud de onda del haz incidente, n un número entero correspondiente al máximo para una contribución por difracción y α el ángulo de incidencia medido con respecto a la superficie de la muestra [10].

En esta ecuación se pueden dar dos condiciones: para que la interferencia sea constructiva el ángulo de incidencia debe satisfacer que $\sin \alpha = n\lambda/2d$, de lo contrario se da interferencia destructiva. Experimentalmente los equipos de difracción de rayos X incluyen un goniómetro que permite girar las muestras y el detector lentamente para encontrar los distintos ángulos de incidencia en los cuales la radiación reflejada está en fase y produce interferencia constructiva. De este modo el espectro de difracción de rayos X obtenido es característico de un material con una estructura cristalina y una distancia entre planos atómicos determinados. Comparando los patrones XRD experimentales con los reportados en las bases de datos se puede identificar la fase, estructura cristalina y constante de red de la muestra en estudio.

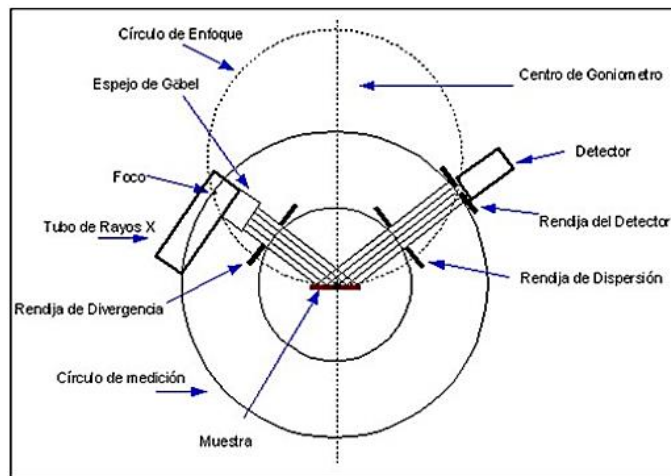


Figura 16. Diagrama de la geometría y funcionamiento del difractómetro de rayos X. [11]

Las medidas de rayos X se realizan a través de un difractómetro que está compuesto principalmente por: fuente de rayos X, monocromador, porta muestras, rendija de divergencia, rendija de dispersión y un detector (Figura 16).

Para la caracterización de la muestra los rayos X provenientes de la fuente se dirigen hacia la muestra pasando por un monocromador que permite obtener únicamente radiación en la longitud deseada. El difractómetro posee una rendija inicial que colima el haz incidente, éste al interactuar con el material de la muestra se difracta y focalizan nuevamente mediante una rendija que dirige los haces difractados hacia el detector. El barrido del haz de rayos X sobre la muestra se realiza de tal forma

que los soportes del portamuestras y el detector se acoplan para rotar a través de 2θ grados mientras la fuente respecto a la muestra rota θ grados. Este principio de funcionamiento del difractor se denomina Bragg-Betano [7].

2.2.2 Método Rietveld

Para la caracterización de la muestra, una vez se ha obtenido experimentalmente el patrón de difracción, se debe realizar una comparación de éste con patrones estándar provenientes de bases de datos, obteniendo información cualitativa y cuantitativa de la muestra por medio de convoluciones que permiten refinar la estructura del patrón. El método Rietveld permite hacer un refinamiento con base en el patrón experimental donde se procede a realizar un ajuste de los parámetros teóricos, tales como parámetros estructurales, tamaño del cristalito, anisotropía, tensiones de la red, entre otros [12, 13]. Este método se vale del ajuste de los parámetros escogidos mediante un proceso iterativo que permite encontrar una convergencia entre el modelo teórico y el patrón experimental. Dicha convergencia se logra mediante el método de mínimos cuadrados de la función residual R [12], para cada uno de los picos de difracción presentes, descrita por

$$R = \sum_j w_j |I_{j(o)} - I_{j(c)}| \quad (2)$$

Donde $I_{j(o)}$ representa la intensidad observada, $I_{j(c)}$ es la intensidad calculada de acuerdo con el j -ésimo paso en 2θ y w_j es el valor de ponderación de cada intensidad observada y calculada [12]. El método presenta ventajas como la exactitud y precisión dado su análisis cuantitativo del patrón de difracción frente a otros análisis basados en la intensidad de los picos.

Existen diversos programas para realizar el refinamiento Rietveld que pueden ser “software” libre o con licencia. En el presente trabajo se usa el programa X’pert HighScore (plus) de Panalytical, que es un “software” licenciado, para la caracterización estructural de los depósitos de TiO₂ y TiO₂:Co.

2.2.3 Microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM)

Para la revisión de la morfología de la muestra, dado que en películas delgadas los depósitos presentan una estructura nanométrica, se hace necesario el uso del microscopio electrónico de barrido más conocido como SEM (por sus siglas en inglés) para generar una imagen de la morfología de la superficie. Su funcionamiento consiste en hacer un barrido de la superficie de la muestra, a través de un haz de electrones procedentes de un filamento sometido a una diferencia de potencial, una vez formado el haz las lentes electromagnéticas forman un rayo paralelo que es guiado hacia la muestra, el haz se hace pasar a través de un campo magnético generado por las bobinas de deflexión que direccionan el barrido del haz sobre la superficie, como muestra el esquema de la Figura 17.

Cuando el haz incide sobre la muestra, por efectos del choque, se produce desprendimiento de electrones secundarios y junto con otros tipos de radiación como la producción de electrones Auger, la producción de rayos X por la radiación de frenado y la producción de radiación electromagnética

debida a transiciones electrónicas. El haz de electrones realiza un barrido minucioso en una porción de la superficie de la muestra y los detectores se encargan de recoger la información proveniente de los electrones secundarios y la radiación emitida de acuerdo con el tipo funcionalidad del aparato. La imagen de la superficie de la muestra se logra al detectar los electrones secundarios que en general tiene una energía inferior a los 100 eV. Dado que el haz incidente tiene una alta densidad de electrones al reducir al diámetro de este se obtiene una mejor resolución de la micrografía. Otra utilidad del cañón de emisión tiene que ver con la radiación de rayos X emitida. Al hacer un análisis por Dispersión de Energía de Rayos-X o EDX (por sus siglas en inglés) se obtienen espectros y mapas de rayos X que, a pesar de que el rango de energía del haz electrónico es relativamente bajo, permite identificar elementos presentes en la muestra de manera precisa y bastante confiable [14].

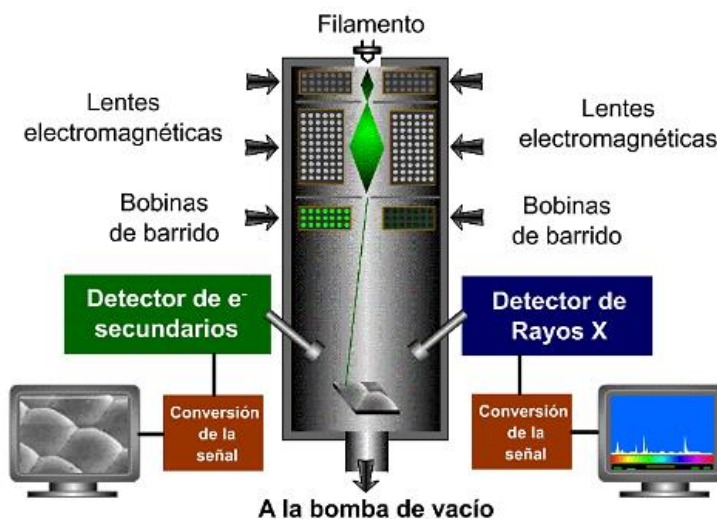


Figura 17. Esquema de la arquitectura del SEM [15]

Para un funcionamiento óptimo del SEM se debe tener un adecuado nivel de vacío en la cámara, por lo que usualmente este se obtiene a través del uso de una bomba rotatoria que lleva el sistema a pre-vacío y a continuación se usa una bomba turbo-molecular para lograr el alto vacío.

2.2.4 Espectrofotometría UV-Vis-NIR

La interacción de la materia con la luz es un fenómeno ampliamente utilizado para la caracterización de películas delgadas, no solo para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos como sensores o celdas solares, sino también para determinar algunas propiedades electrónicas del material y determinar aspectos físicos de las muestras como el Gap óptico o la función dieléctrica.

La Espectroscopía UV-Vis-NIR permite la medición de la transmitancia, absorbancia o reflectancia de la muestra a caracterizar en función de la longitud de onda en los rangos de 160 y 780 nm para UV- Vis y entre 800 y 2700 nm para el NIR.

El equipo se encuentra compuesto por los siguientes elementos (ver Figura 18):

- Fuente de radiación: Consta de dos bombillas incandescentes una de tungsteno – halógeno usada para recopilar la información en el espectro en la región UV y visible, mientras que para la región del infrarrojo se usa una lámpara de deuterio. El equipo realiza automáticamente el cambio de lámpara al pasar de la región del infrarrojo.
- Monocromadores: Encargados de descomponer el espectro de luz proveniente de la lámpara y permitir el paso sólo de la longitud de onda seleccionada para la medición. Tiene una rendija de entrada y una de salida, colimadores, monocromadores y espejos que redireccionan la luz hacia el punto exacto en el aparato donde se encuentra la muestra a analizar.
- Detectores: Son los encargados de recibir la radiación de la muestra analizada. Consta de un circuito con un elemento fotosensible que se encarga de transformar la radiación en una señal eléctrica, donde la corriente es directamente proporcional a la intensidad de la luz a analizar.

En la figura 18 se presenta el diagrama en del funcionamiento de un espectrofotómetro UV-Vis-NIR comercial.

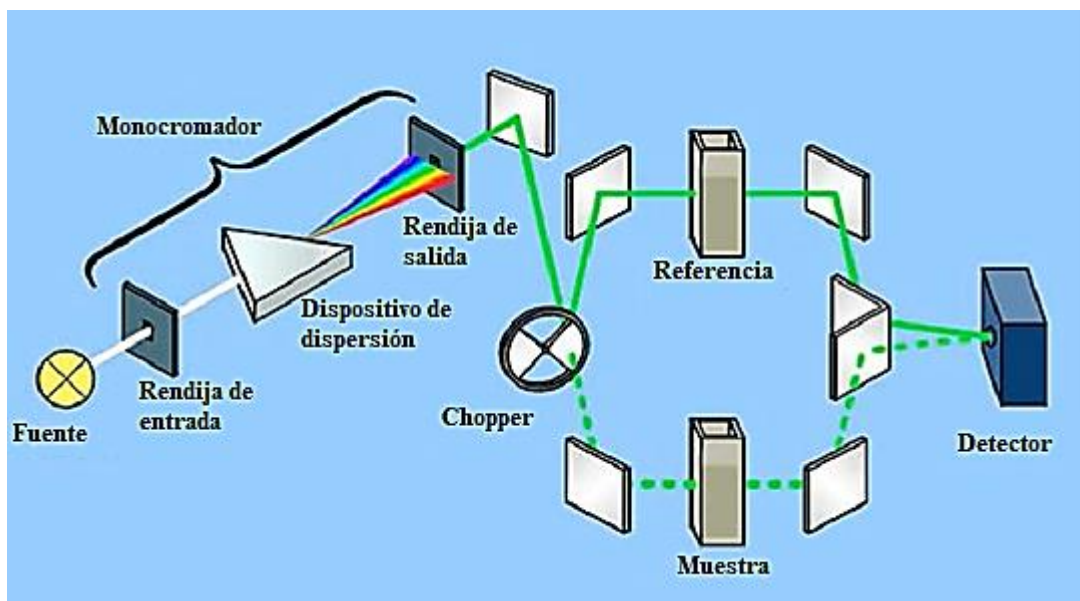


Figura 18. Diagrama de un espectrofotómetro comercial, tomado de [16]

A continuación, se revisarán los principios de los fenómenos medidos ópticamente [1], como lo son la transmitancia y la absorbancia.

Absorbancia - Generalidades.

Cuando una cierta cantidad de radiación interactúa con una muestra algunos fotones interactúan con los electrones del material y por tanto se produce disipación de energía al excitar el electrón y dejarlo en un estado energético mayor. A este fenómeno de interacción radiación materia se le llama absorción. Para cada sustancia se presenta un espectro característico de absorción, donde se muestra la cantidad de energía radiante que fue absorbida, es decir que para cada longitud de onda del

espectro electromagnético una sustancia presenta una diferente porción de energía absorbida que es distinta a la de cualquier otro material y por tanto le caracteriza particularmente. Esta cantidad se define como

$$A = -\log \frac{I_t}{I_o} \quad (3)$$

Con I_t es la intensidad del haz después de interactuar con la muestra y I_o es la intensidad del haz justo antes de llegar a la muestra. La absorbancia también se encuentra relacionada con el llamado coeficiente de absorción (α), que permite determinar la porción del material que la radiación incidente puede penetrar antes de ser absorbido, esta se encuentra descrita por la Ley de Beer-Lambert, que como consecuencia permite obtener la dependencia de la absorbancia en función del coeficiente de absorción como

$$A = n\alpha c \quad (4)$$

Con n como un número adimensional, α es el coeficiente de absorción molar y c es un valor con unidades de longitud.

Transmitancia - Generalidades.

Por su parte la transmitancia se puede definir como la relación entre la intensidad de luz transmitida a través de la muestra y la intensidad de la luz que inicialmente incidió sobre ésta. La ecuación de transmitancia se define como una razón entre las dos cantidades relacionadas anteriormente

$$T = \frac{I_t}{I_o} \quad (5)$$

Dado que se debe cumplir el principio de conservación de la energía existe la siguiente relación entre la transmitancia, reflectancia y absorbancia

$$A + T + R = 1 \quad (6)$$

Medio por el cual es posible encontrar cualquiera de las tres cantidades teniendo conocimiento de las otras dos.

En el estudio de semiconductores se encuentra que el gap está directamente relacionado con las propiedades ópticas, y por tanto se puede calcular la brecha de energía prohibida para estos materiales. La relación se expresa como

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g) \quad (7)$$

Aquí E_g es la brecha de energía prohibida o gap óptico del material, h es la constante de Planck, ν es la frecuencia del fotón, α es el coeficiente de absorción molar y A es una constante que surge a partir de la regla de oro de Fermi. El valor de n depende del tipo de transición que presente el semiconductor que puede ser:

- Directa permitida $n = \frac{1}{2}$

- Directa prohibida $n = \frac{3}{2}$
- Indirecta permitida $n = 2$
- Indirecta prohibida $n = 3$

2.2.5 Medida de curvas I-V

La aplicación de los depósitos realizados para el presente trabajo en NVM requiere del estudio de las propiedades eléctricas de los materiales en respuesta al barrido de uno o varios ciclos de voltaje, característicos en cuanto a valores para cada una de las muestras.

Las medidas se realizan a temperatura ambiente y a presión atmosférica para determinar si se puede establecer el fenómeno de conmutación resistiva en estas condiciones con el TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{Co}$, así como medir su resistencia al desgaste tras presentar el comportamiento y establecer cierta cantidad de ciclos de programación

En la Figura 19 se presenta el esquema usado para la medida de las curvas de corriente-voltaje.

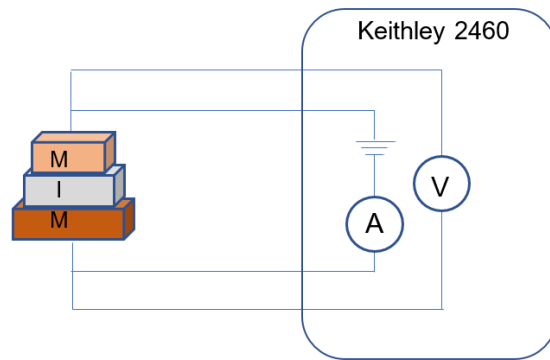


Figura 19. Esquema de medición de las curvas I-V

El objetivo principal de la medida es determinar gráficamente si se llega a establecer los estados “Set” y “Reset” en los depósitos de TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{Co}$. Esto se evidencia al someter la muestra a un barrido de voltaje en la secuencia:

1. De 0 a $+V$,
2. De $+V$ a 0
3. De 0 a $-V$
4. De $-V$ a 0

Y durante el barrido, tomando lectura de la corriente en el circuito, con lo cual se puede establecer si existen puntos de la lectura donde se establece el comportamiento óhmico asociado al estado LRS o la lectura arroja por el contrario valores de resistencia característicos de un aislante o semiconductor asociados al estado HRS, además, determinando los valores de voltaje para la transición entre los estados y la diferencia de resistencia entre los mismos. Una vez se establezcan

los estados, se programan ciclos consecutivos de barrido de voltaje para así definir la resistencia del material al desgaste y el punto de rompimiento del dieléctrico.

2.3 Detalles Experimentales en la Preparación de las Muestras de TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{Co}$

En la presente sección se realiza la descripción de cómo fueron preparadas las muestras, teniendo en cuenta la variación de los parámetros de síntesis en los depósitos por medio de “DC Magnetron Sputtering” en las diferentes muestras. Además, se realiza una descripción de los equipos utilizados para la caracterización de las muestras.

2.3.1 Muestras de TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{Co}$, Parámetros de preparación.

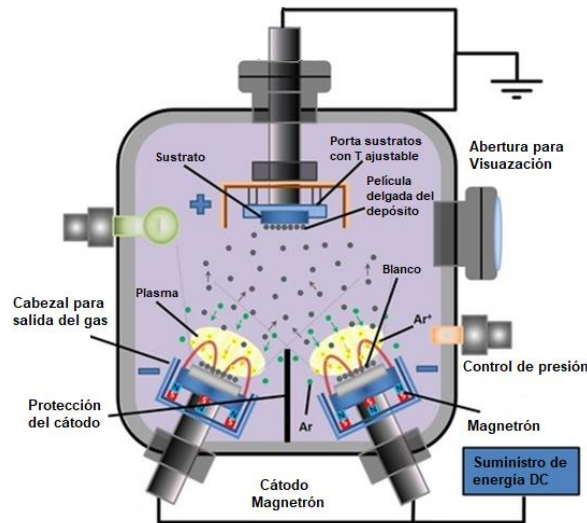


Figura 20. Diagrama del equipo “DC Magnetron Sputtering” [17]

Las muestras para el presente trabajo se fabricaron a través de la técnica de “DC Magnetron Sputtering” no reactivo, depositando las películas delgadas de TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{Co}$. El procedimiento se describe a continuación.

Primero se ubican los sustratos en la parte interna de la tapa de la cámara donde se encuentra el sistema calefactor que permite aumentar la temperatura del sustrato, si se requiere. A continuación, se cierra la cámara, la cual queda configurada como se muestra en la Figura 20 y se inicia el proceso de vacío hasta llegar a una presión interna en la cámara de $\sim 10^{-6}$ Torr para realizar la limpieza correspondiente. Se realiza un barrido dentro de la cámara con esta presión con nitrógeno gaseoso 5N de pureza 99,99. A continuación se prepara la cámara para el depósito: si se requiere temperatura se fija previamente y se establece la presión de trabajo en $2,5 \times 10^{-2}$ Torr dejando entrar el gas de ionización que corresponde a Ar con pureza del 99,999% con un flujo de 20 sccm (standard cubic centimeters per minute). A la par se establece la potencia de uno o los dos magnetrones de acuerdo con las especificaciones del depósito. En uno de los magnetrones se encuentra el TiO_2 (con 99,9% de pureza) cuya potencia del plasma es de 120W, en el otro magnetrón se encuentra el Co cuya

potencia de trabajo de 25W. El tiempo de depósito para todas las muestras fue de 2h. Se realizaron 4 series de depósitos con las siguientes especificaciones de temperatura y sustratos:

Tabla 3. Especificaciones de temperatura y sustratos de las muestras; en (a) y (b) para los depósitos de TiO_2 y en (c) y (d) para los depósitos de $\text{TiO}_2\text{:Co}$

Parámetros de los Depósitos con TiO_2

Primer depósito Serie A	
Temperatura del sustrato	150°C
Sustratos: (2) (5) ITO/Vidrio	<ul style="list-style-type: none"> • Película delgada de óxido de indio y estaño depositada sobre vidrio
Recocido posterior	2h a 200°C realizado el día siguiente al depósito

(a)

Segundo depósito Serie A*	
Temperatura del sustrato	Temperatura ambiente
Sustratos: (1) Ti (2) ITO/Vidrio (3) ITO/PET	<ul style="list-style-type: none"> • Lámina de Titanio policristalino de 99.9% de pureza. • Película delgada de óxido de indio y estaño depositada sobre vidrio • Película delgada de óxido de indio y estaño depositada sobre sustrato Flexible semicristalino (polietileno tereftalato)
Recocido posterior	No se realizó

(b)

Parámetros de los Depósitos de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ (a través de “co sputtering”)

Tercer depósito Serie B	
Temperatura del sustrato	150°C
Sustratos: (2) (5) ITO/Vidrio	<ul style="list-style-type: none"> • Película delgada de óxido de indio y estaño depositada sobre vidrio
Recocido posterior	2h a 200°C realizado el día siguiente al depósito

(c)

Cuarto depósito Serie B*	
Temperatura del sustrato	Temperatura ambiente
Sustratos: (1) Ti (2) ITO/Vidrio (3) ITO/PET	<ul style="list-style-type: none"> • Lámina de Titanio policristalino de 99.9% de pureza. • Película delgada de óxido de indio y estaño depositada sobre vidrio • Película delgada de óxido de indio y estaño depositada sobre sustrato Flexible semicristalino (polietileno tereftalato)
Recocido posterior	No se realizó

(d)

Para establecer los parámetros de la Tabla 3. se tuvo en cuenta investigaciones previas realizadas al interior del grupo de investigación, donde se evidenciaron que los depósitos de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{:Co}$ por “DC Magnetron Sputtering” permite que las muestras tengan una estructura amorfa incluso al usar sustratos cristalinos [18]. En el caso de las series A (TiO_2) y B ($\text{TiO}_2\text{:Co}$) donde se usó temperatura en el depósito y recocido posterior, las temperaturas que se aplicaron no afectaron fuertemente la cristalización del material depositado. De acuerdo con la literatura, para que la película delgada de TiO_2 inicie la transformación de fase amorfa a la fase de anatasa o rutilo en una cámara con aire deben manejarse temperaturas superiores a los 200°C en el recocido [19] y en una cámara de vacío

se ha demostrado que con temperaturas superiores a los 450°C la cristalización del TiO₂ es limitada [18], para los depósitos de TiO₂:Co se presenta un caso similar, donde se registra que después de un proceso de recocido a 473°K durante 2 h se exhibe una caracterización amorfa de la muestra [20].

Como un aporte adicional, se planteó en el presente trabajo de grado los depósitos de TiO₂:Co correspondientes a la serie B*, los cuales se depositaron a temperatura ambiente. Las películas de TiO₂ dopadas con cobalto se han convertido en foco de investigación, encontrando propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas que potencialmente se pueden aplicar en espintrónica [18, 20, 21], sin embargo, los métodos de depósito usados involucran un recocido posterior con temperaturas superiores a 500°K [21, 22] por lo cual los resultados encontrados complementan los trabajos previos con estos materiales.

Por lo anterior los depósitos aquí presentados plantean un complemento a las investigaciones realizadas por el grupo de investigación, donde más que compararse los resultados obtenidos entre sí, abarcan algunos resultados que no se habían estudiado y serían en este caso una información adicional a la presentada sobre el estudio de las propiedades del material. Para los depósitos de las series A y B los parámetros encontrados son los óptimos para la formación de las películas delgadas de interés para el presente trabajo, en especial para el estudio de las propiedades eléctricas [18, 20]. Las series A* y B* plantean depósitos sin recocido que no se habían caracterizado con antelación y se hacía necesario el conocimiento de sus propiedades. A continuación, se relacionan los resultados de XRD de las muestras con variaciones de temperatura que abarcan los parámetros no relacionados en la Tabla 3, y que fueron reportados en la literatura recientemente.

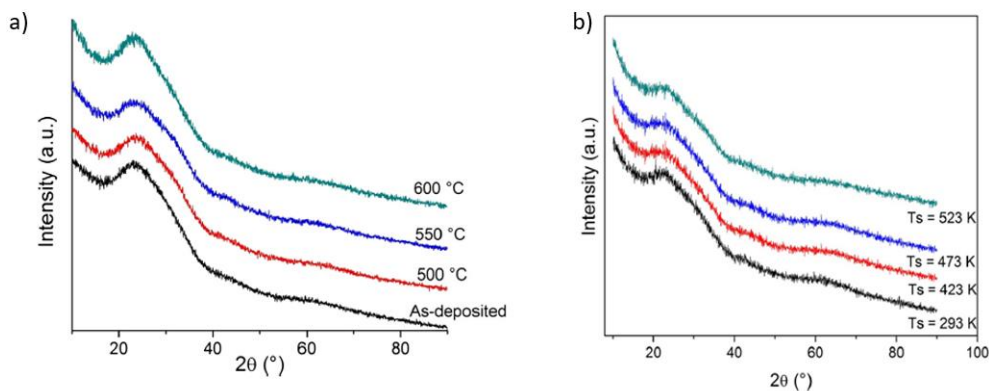


Figura 21. Difracción de rayos X para películas delgadas de: a) TiO₂ con variación en la temperatura del recocido [18], b) TiO₂:Co con variación en la temperatura del sustrato [20].

2.3.2 Caracterización estructural

A continuación, se dan las especificaciones del equipo utilizado y los parámetros empleados en la realización del presente trabajo.

Las muestras se caracterizaron estructuralmente usando un difractómetro de Rayos X Policristal X'Pert Pro de PANalytical, equipado con una fuente de Cu-K α : 1,540598 Å, a una diferencia de potencial de 40 kV, una corriente de 40 mA y un detector X'Celerator. Los difractogramas obtenidos de analizaron con el programa X'Pert HighScore Plus por medio del método de

refinamiento Rietveld. Los patrones de difracción fueron obtenidos en la configuración Bragg-Brentano en el rango de $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$

2.3.3 Caracterización morfológica de las muestras

Para determinar aspectos propios de la morfología de las muestras y espesor de las mismas se realizaron micrografías a través de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con un Equipo VEGA 3SB con una fuente de electrones de emisión termoiónica de tungsteno un voltaje de aceleración de 4.0 a 5.0 KeV en condiciones de bajo vacío (mbar) y cuenta con un detector XFlash Detector 410M y SDD de Bruker para microanálisis de Espectroscopía de Energía Dispersiva de rayos X (EDXS por sus siglas en inglés).

2.3.4 Caracterización Óptica

La caracterización óptica de las muestras se realizó con un espectrofotómetro de referencia T70+ UV/VIS de PG *instruments*, éste funciona a presión atmosférica y temperatura ambiente por medio del uso de un detector PbSmart. El funcionamiento del aparato se programa por medio de un “software” incorporado que permite por medio de un computador conectado e igualmente con el “software” compatible instalado, determinar los parámetros de medida y la recolección de la información obtenida en los detectores, todo en tiempo real. La medida se realiza por medio de la variación en la longitud de onda de 1nm en 1nm desde 300nm hasta 1100nm , el haz direccionado hacia la muestra en un ángulo de 90° interactúa con ésta y los detectores recolectan la información de la luz transmitida o reflejada luego de la interacción.

2.3.5 Caracterización de los estados de resistencia mediante curvas I-V

Para caracterizar la posible aplicación de las muestras era necesario estudiar el fenómeno de conmutación resistiva en las muestras dispuestas en las configuraciones Metal/ TiO_2 /Metal y Metal/ TiO_2 :Co/Metal. Para completar la celda se revisó en todas las muestras el electrodo de la parte superior contacto directo con una punta roma de oro de 1mm^2 de área Figura 22.

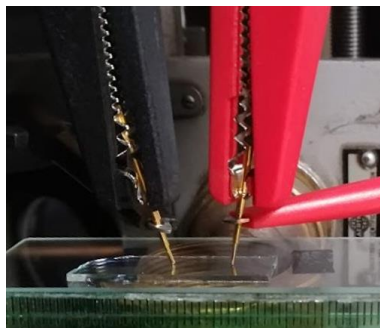


Figura 22. Fotografía del sistema para el contacto con electrodo de Au

Para las medidas de corriente voltaje (Figura 22) se usó el equipo Keithley Model 2460 High-Current Interactive SourceMeter Instrument en la configuración 4 Wires.

Referencias

- [1] M., Albella J. *Láminas Delgadas y Recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones*. 2003. Madrid: CSIC Press. ISBN: 84-00-08166-8.
- [2] Seshan, Krishna. *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques*. 2002. New York: William Andrew Publishing. ISBN: 0-8155-1442-5.
- [3] Wasa, Kiyotaka, Kitabatake, Makoto y Adachi, Hideaki. *Thin Films Material Technology Sputtering of Compound Materials*. 2004. New York: Springer. ISBN: 0-8155-1483-2.
- [4] Euclid Techlab. [Online] [Citado el: 17 de enero de 2019.] <http://www.euclidtechlabs.com/product/sputtering.php>.
- [5] El Haz De Radiación. Espectro De Rayos X. [Online] [Citado el: 19 de enero de 2019.] www.ffis.es.
- [6] Pecharsky, Vitalij K. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. 2005. New York: Springer.
- [7] Jenkins, Ron. *Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*. 1996. New York: John Wiley & Sons.
- [8] Young, Hugh D. *Física Universitaria con Física Moderna*. 2009. Ciudad de México: Addison-Wesley.
- [9] Difracción De Bragg. [Online] [Citado el: 18 de enero de 2019.] <http://www.fis.puc.cl/~serv-fis/rayosx/teoria.html>.
- [10] Kittel, Charles. *Introduction to Solid State Physics*. 2005. Berkeley: John Wiley & Sons.
- [11] Patrones de difracción de polvo microcristalino. [Online] [Citado el: 19 de enero de 2019.] <https://slideplayer.es/slide/9344082/>.
- [12] Jenkins, Ron and Snyder, Robert. *Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*. 1996. Wiley. ISBN: 978-0-471-51339-1.
- [13] Pecharsky, Vitalij K. and Zavalij, Peter Y. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. 2005. New York: Springer. ISBN 0-387-24147-7

-
- [14] M. Albella, A.M Cintas, T. Miranda, J. M. Serratos, *Introducción a la ciencia de materiales: técnicas de preparación y caracterización*. 1993. España: Editorial CSIC. ISBN 978-84-00073-43-5.
- [15] Microscopia Electrónica de Barrido con detector EDS (SEM-EDS). [Online] [Citado el: 18 de enero de 2019.] <http://quimica.unab.cl/laboratorio-de-analisis-de-solidos-las/informacion/fundamentos-teoricos/microscopia-electronica-de-barrido-con-detector-eds-sem-eds/>.
- [16] Espectrofotometría UV visible. [Online] [Citado el: 30 de enero de 2019.] <https://elespectrofotometro.com/espectrofotometria-uv-visible/>.
- [17] AdNano, Deposition and Etching Equipment Maker. [Online] [Citado el: 28 de enero de 2019.] <https://www.adnano-tek.com/magnetron-sputtering-deposition-msd.html>.
- [18] *Growth and crystallization of Cobalt-doped TiO₂ alloys: Effect of substrate and annealing temperature*. Bohorquez, Andres, Quiroz, Heiddy and Dussan, Anderson. 2018. Applied Surface Science, págs. 97 – 101
- [19] *UV Raman Spectroscopic Study on TiO₂. I. Phase Transformation at the Surface and in the Bulk*. Zhang, J. 2006. The Journal of Physical Chemistry B, Vol. 110, págs. 927-935.
- [20] *Synthesis temperature dependence on magnetic properties of cobalt doped TiO₂ thin films for spintronic applications*. Quiroz, Heiddy and Dussan, Anderson. 2019. Applied Surface Science, págs. 688-691
- [21] *The Surface Science of Titanium Dioxide*. Ulrike, Diebold. 2003. Surface Science Reports, Vol. 48, pp. 53-229.
- [22] *Dispersion and Electronic Structure of TiO₂ Supported Cobalt and Cobalt Oxide*. Shao, Y.* Chen, W. Wold, E. and Paul, J. 1994. Langmuir, págs. 178-187

3. Resultados y Análisis.

3.1 Caracterización Estructural

Por medio de la técnica de XRD descrita en la sección 2.2.1 y con el equipo y método de la sección 3.2 se caracterizaron estructuralmente las muestras depositadas y escogidas para el trabajo.

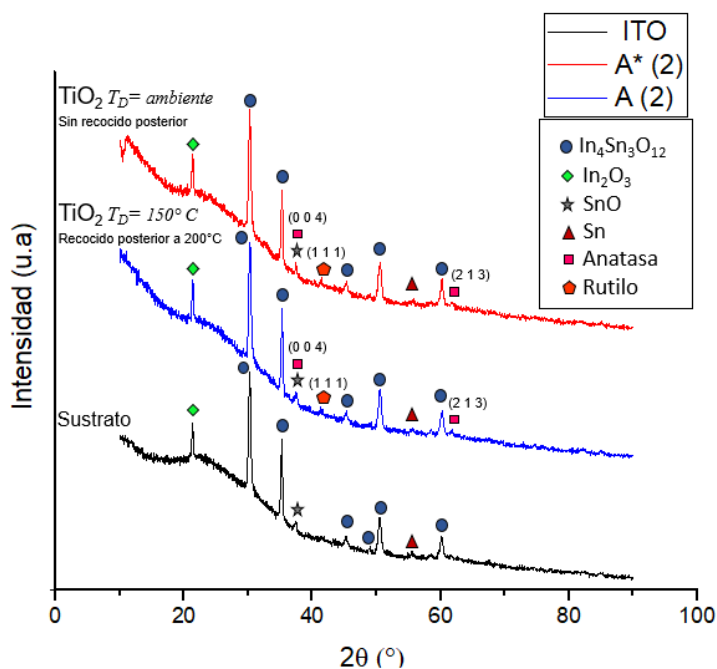


Figura 23. Patrones de difracción del sustrato de ITO y los depósitos de la Serie A sobre ITO.

En la Figura 23 se muestran los patrones de difracción del sustrato y de las muestras de los depósitos de TiO_2 de las series A(2) y A*(2). En lo correspondiente a los difractogramas de las muestras se encuentran dos picos adicionales respecto al del sustrato: el primero alrededor de $2\theta = 41,36^\circ$ asociado a la fase Rutilo (ICDD 01-075-1755) el cual tiene una estructura cristalina tetragonal y parámetros de celda $a=b=4,5937 \text{ \AA}$, $c=2,9587 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$; un segundo pico se encuentra alrededor de $2\theta = 61,70^\circ$ asociado a la fase Anatasa (ICDD 01-071-1169) con estructura cristalina igualmente tetragonal y parámetros de celda $a=b=3,8040 \text{ \AA}$, $c=9,6140 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.

En las tres muestras se encuentra una contribución amorfa asociada al vidrio del sustrato y en las muestras con depósito, se evidencia un leve aumento que se debe a la contribución del TiO_2 amorfo de la película delgada. Es de resaltar que la intensidad de los picos con respecto a 2θ tiene una

variación prácticamente imperceptible en las dos muestras, pese a que la serie A se realizó con aumento de temperatura en el sustrato durante el depósito y recocido posterior y la serie A* fue realizada a temperatura ambiente, lo que estructuralmente para las dos muestras analizadas no representó variación significativa en la composición estructural.

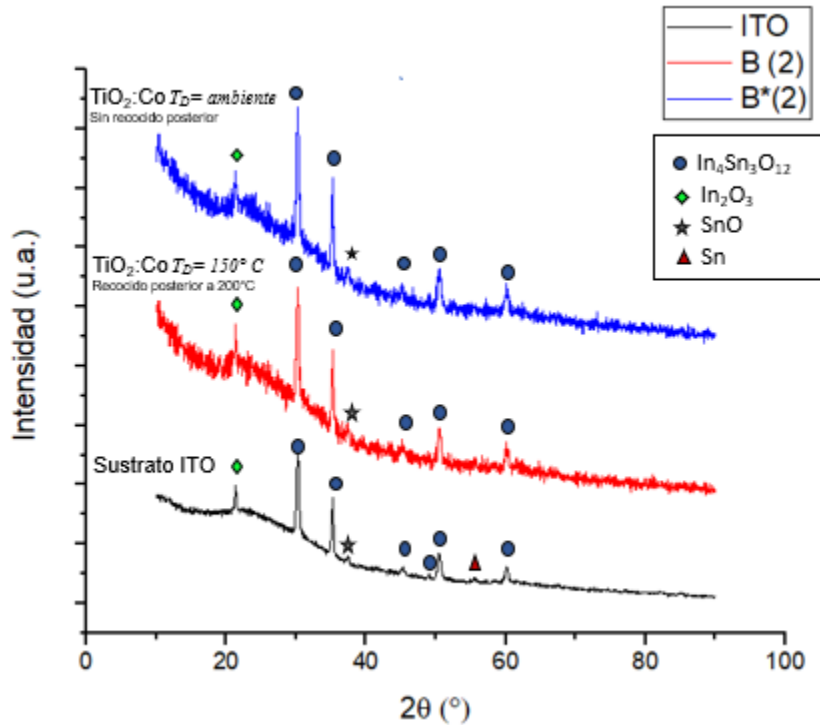


Figura 24. Patrones de difracción del sustrato de ITO y los depósitos B(2) y B*(2) sobre ITO.

En la Figura 24 se presentan los patrones de difracción obtenidos para las muestras B(2) y B*(2) que corresponden a los depósitos de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ sobre el sustrato de ITO/Vidrio. Se puede observar que las muestras presentan un aumento en la contribución amorfa respecto al patrón obtenido para el sustrato, además hay una variación no significativa en la intensidad de los picos presentes en los patrones de difracción. En cuanto a la estructura cristalina y las fases encontradas, se evidencia que las únicas fases presentes, corresponden a las del sustrato (ITO/Vidrio) y sin presencia de fases de TiO_2 o Co policristalinos.

Ahora, si se comparan las Figuras 23 y 24 se evidencia que los depósitos, sobre el mismo sustrato, difieren sustancialmente respecto a la estructura entre las series A (TiO_2) y las series B ($\text{TiO}_2:\text{Co}$). Las intensidades en los picos de difracción de las muestras de TiO_2 son mayores que en las de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ y además, en las primeras se presentan fases cristalinas de anatasa y rutilo que no están presentes en las muestras con Co. Por tanto, se puede evidenciar que en los depósitos de las series A

hay una mayor contribución cristalina en comparación con las series B, en las cuales el depósito de presenta completamente amorfo debido a la inclusión del Co por “co sputtering”.

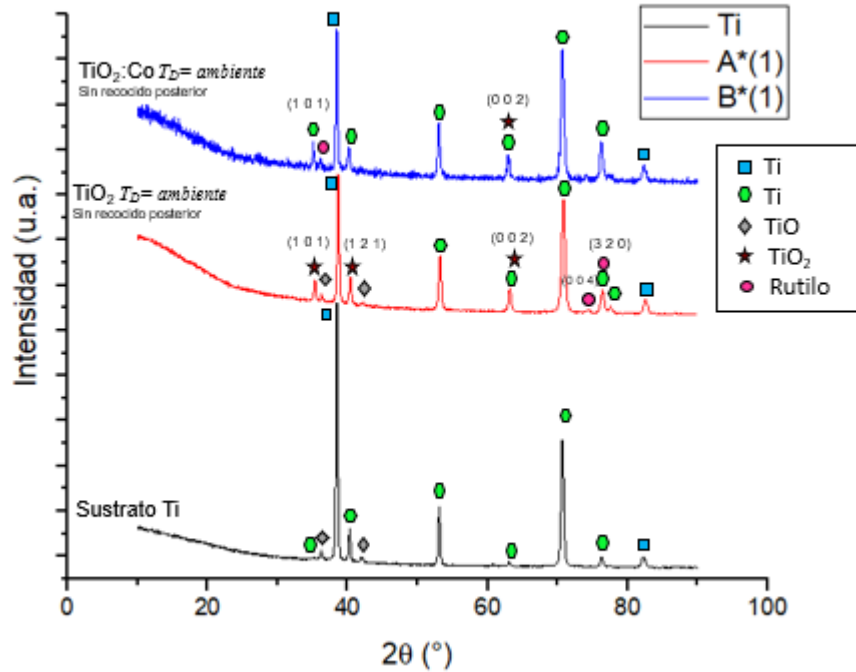


Figura 25. Patrones de difracción del sustrato de Ti y los depósitos de las Series A* y B* sobre Ti.

Por otro lado, en la Figura 25 se encuentran los difractogramas del sustrato de Ti y los correspondientes depósitos sobre éste de las muestras A*(1) y B*(1). Para el sustrato se encuentra la presencia de fases policristalinas de Ti de tipo Cúbica (cuadro azul CODD 00-044-1288) y Hexagonal (hexágono verde CODD 00-044-1294), también se presenta una fase de TiO en una proporción mínima (1% reportada por el programa) que puede haber surgido de la oxidación en el proceso de limpieza del sustrato.

Para la muestra A*(1) (línea roja Figura 25) que corresponde al depósito de TiO₂ se encuentra un corrimiento en general de los picos hacia valores mayores de 2θ que se atribuye a un macro-estrés [1] producido durante el depósito, debido a la tensión entre la superficie de la lámina de Ti y el crecimiento la película de TiO₂. Además se presenta el aumento de tamaño en los picos alrededor de 2θ = 35,396°, 40,335°, 63,124° que se asocian al depósito de TiO₂ en estructura cristalina Ortorrómbica (CODD 01-082-1123) y parámetros de celda $a=4,9022\text{Å}$, $b=9,4590\text{Å}$, $c=2,9585\text{Å}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$; también hay un aumento en el pico ubicado en 76,353° junto con un pico adicional en 74,28° que se asocian a la fase Rutilo (CODD 01-076-0318) con estructura tetragonal y parámetros de celda $a=b=4,6001\text{Å}$, $c=2,9654\text{Å}$, $a=b=g=90^\circ$. Por último, se encuentra un aumento la contribución amorfa debido a la presencia de TiO₂ amorfo en el depósito.

Respecto a la muestra B*(1) (línea azul Figura 25) que corresponde al depósito de TiO₂:Co, al igual que en los depósitos sobre ITO (Figura 24), lo que más se destaca es el aumento en la contribución amorfa. Además, desaparecen los picos correspondientes al TiO y se presenta un leve corrimiento

hacia posiciones menores de 2θ , asociado al macro-estrés producido por el depósito, al igual que en la muestra A*(1). Se presenta un pico alrededor de la ubicación $36,05^\circ$ que se atribuye a la fase de Rutilo y un segundo pico alrededor de la posición $62,85^\circ$ que se asocia a la fase TiO_2 en estructura cristalina Ortorrónica ya mencionadas para A*(1).

Los depósitos sobre el sustrato de Ti, a diferencia de los depósitos sobre ITO, muestran estructuras cristalinas asociadas a fases del TiO_2 en los dos tipos de depósito, con lo cual se puede afirmar que este sustrato favorece considerablemente la formación estas estructuras. Se encuentra que la muestra B*(1) no presenta fases policristalinas del Co y su contribución se evidencia en un aumento de la contribución amorfa, tal como ocurrió en las muestras B(2) y B*(2) (Figura 24). Por último, el sustrato de Ti presenta macro-estrés asociado al crecimiento del depósito sobre este material, lo que no ocurrió en las muestras sobre ITO.

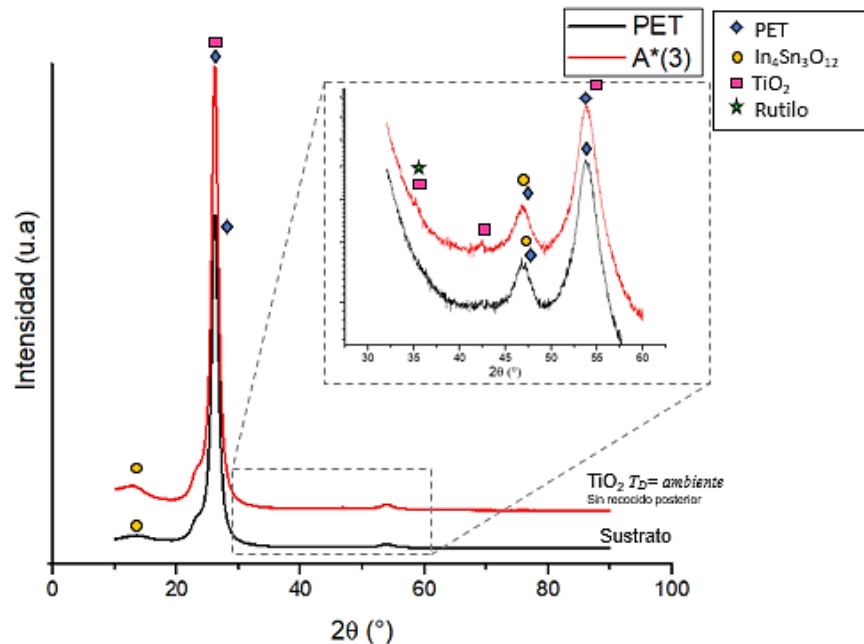


Figura 26. Patrones de difracción del sustrato de ITO/PET y el depósito de las Series A sobre ITO/PET. En el recuadro se encuentra una ampliación entre $2\theta = 30^\circ$ y 60° para resaltar la intensidad de los picos en esta sección.

En la Figura 26 se presentan los patrones de difracción del sustrato de ITO sobre PET y la muestra A*(3) correspondiente al depósito de TiO_2 . En la figura del PET (línea negra) se muestran fases características del óxido de indio estaño $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ (CODD 01-088-0773) y PET (CODD 00-050-2275) acorde con lo esperado para el sustrato. Para el patrón de difracción de la muestra A*(3) (línea roja) se presentan dos picos de difracción adicionales alrededor de las posiciones $2\theta = 35,29^\circ$ que corresponde de a la contribución de las fases de Rutilo (01-076-0325) y TiO_2 con estructura ortorrónica (01-082-1123) y $2\theta=42,38^\circ$ que se atribuye solo a la fase de TiO_2 . Adicional se presenta aumento en la intensidad de los picos característicos del PET en las posiciones $2\theta = 26,12^\circ$ y $53,77^\circ$ que se asocia a la contribución del TiO_2 con estructura ortorrónica durante el crecimiento del

depósito en la dirección del PET y también un aumento en la contribución amorfa debido a la fase amorfa del TiO₂.

De acuerdo con la caracterización estructural antes descrita, se puede afirmar que los depósitos del mismo material sobre ITO no muestran variación teniendo en cuenta los cambios en los parámetros del depósito como la temperatura o el recocido. La diferencia más notoria estructuralmente se da entre los depósitos de TiO₂ y los de TiO₂:Co independientemente del sustrato utilizado, presentando una mayor contribución amorfa en los depósitos que incluyen Co, además de no evidenciarse fases policristalinas asociada a este material. De los tres sustratos utilizados el que presentó mayor cantidad de picos asociados a fases cristalinas del TiO₂ fue el Ti y por tanto se espera ver los efectos que esto causa en estas muestras respecto a la caracterización eléctrica que se revisará mas adelante.

Para finalizar, a partir de la información de los difractogramas y la ecuación de Scherrer, que se define como:

$$l = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (8)$$

Con l como el tamaño del cristalito, k es el factor adimensional de forma del cristal $\sim 0,9$, λ es la longitud de onda de rayos X incidentes en la muestra que para el caso del equipo utilizado es $1,54\text{\AA}$ correspondiente a la radiación característica del cobre, β es el ancho a mitad del pico de difracción, y θ es el ángulo de Bragg en el que se produce el pico de difracción, se determinó el tamaño de cristalito para cada una de las muestras. Los resultados se muestran a continuación:

Tabla 4. Tamaños de cristalito para los depósitos de TiO₂ y TiO₂:Co

Muestra	Tamaño de cristalito (nm)
A(2)	$24 \pm 1,5$
A*(1)	$26 \pm 0,7$
A*(2)	$22 \pm 1,1$
A*(3)	$14 \pm 0,5$
B(2)	$30 \pm 1,2$
B*(1)	$30 \pm 1,2$
B*(2)	$24 \pm 1,1$

En la Tabla 4 se muestran los tamaños de cristalito para las muestras analizadas, obtenidos a partir de la caracterización de los patrones de XRD. Se encuentra que las muestras con depósito de TiO₂ sobre ITO/Vidrio (A(2) y A*(2)) tienen valores cercanos, sin embargo la muestra depositada a temperatura ambiente presenta un menor tamaño de cristalito, lo que representa que la disminución de la temperatura en el depósito disminuye el tamaño del cristalito usando el mismo sustrato. De igual forma ocurre con las muestras de TiO₂:Co sobre ITO/Vidrio (B(2) y B*(2)) pero la diferencia de tamaños en éstas es mayor. Otro aspecto importante para revisar es que en los sustratos de ITO/Vidrio y Ti los tamaños de cristalito son muy cercanos de acuerdo con el tipo de depósito, sin embargo, la muestra analizada sobre ITO/PET exhibe un tamaño de un orden de magnitud menor que en los demás sustratos, lo que se atribuye a la contribución de la fase cristalina del PET a la hora

de realizar el depósito. Por último, se observa que los depósitos con Co, de acuerdo con el sustrato tiene un mayor tamaño de cristalito.

3.2 Caracterización Morfológica.

La caracterización morfológica por medio de Microscopía Electrónica de Barrido se realizó para determinar la correlación entre las superficies de las muestras de acuerdo a las variaciones en los parámetros de síntesis de las películas; es importante recordar que se tienen dos influencias significativas: primero la temperatura del depósito y recocido posterior y segundo el tipo de depósito realizado (TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{:Co}$ por “co sputtering”). También se tomaron imágenes de perfil para determinar el espesor de las películas y usarlo en la caracterización óptica.

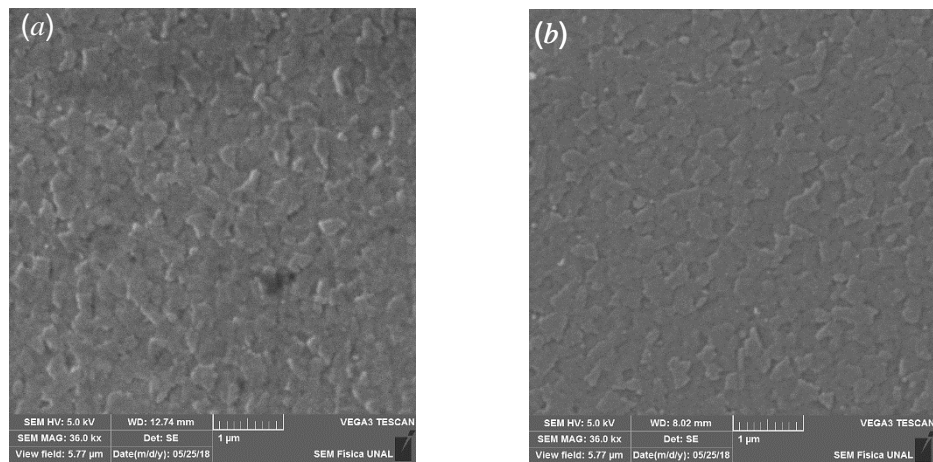


Figura 27. Micrografía SEM de las muestras (a) A(2) y (b) A(5) depósito de TiO_2 /ITO

En la Figura 27 se muestran las micrografías SEM de la serie A con temperatura de depósito de 150°C y recocido posterior de 200°C (TiO_2 sobre ITO/Vidrio), correspondientes a la superficie de las muestras A(2) y A(5). En las imágenes, se observan formaciones tipo escamas de contornos irregulares y variedad de tamaños, distribuidas uniformemente en toda la superficie. Se observa que estas formaciones se sobreponen entre sí de manera que no se exhiben porosidades, grietas ni espacios abiertos al interior del depósito. Al comparar las imágenes (a) y (b), las superficies son similares tanto en las formaciones presentes como en la distribución de éstas; es importante aclarar que la diferencia entre las muestras es la posición dentro de la cámara durante el depósito, siendo la muestra A(5) (Figura 27(b)) la que se encontraba más alejada del blanco en comparación con la muestra A(2) (Figura 27(a)), entonces, se evidencia que la diferencia de posiciones durante el crecimiento de las películas no afectó en la morfología de la serie, con lo que se esperan resultados similares a la hora de realizar la caracterización eléctrica de éstas. La diferencia de contrastes entre

las imágenes puede deberse a la resolución durante el proceso realizado con el SEM para su obtención.

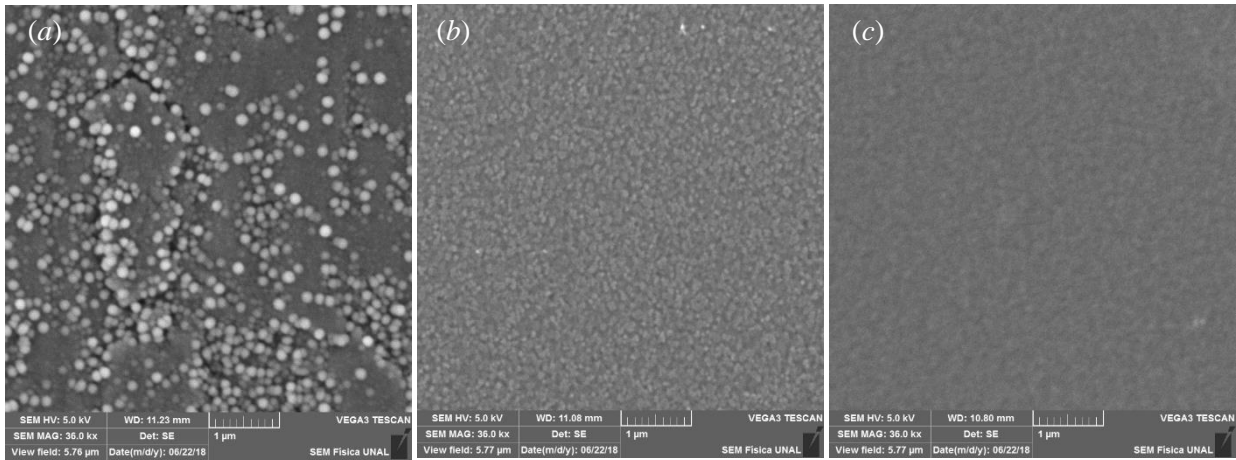


Figura 28. Micrografía SEM de las muestras (a) A*(1) TiO_2/Ti , (b) A*(2) TiO_2/ITO , (c) A*(3) $\text{TiO}_2/\text{ITOPET}$

En la Figura 28 se presentan las imágenes correspondientes a las superficies de las muestras de la serie A* depositadas a temperatura ambiente y sin recocido posterior. En la Figura 28 (a) la película sobre el sustrato de Ti presenta en la superficie la formación de granos esféricos sobre un fondo más homogéneo exhibiendo islas, grietas e irregularidades a lo largo de la superficie. Los granos en forma de esferas tienen un diámetro promedio de $148,7 \pm 1,7 \text{ nm}$ y la distribución a lo largo de la superficie no es regular, hacia la parte inferior de la imagen hay una concentración mayor de granos en lo que parece ser una concavidad mientras hacia la parte superior, más llana los granos se encuentran más separados.

En la Figura 28 (b) el depósito está sobre el sustrato de ITO/Vidrio, donde se vuelven a ver las formaciones tipo escamas irregulares tal como en la Figura 26, con una distribución uniforme en la superficie, pero en esta ocasión de un tamaño considerablemente inferior. En la Figura 27 (c) correspondiente al depósito de TiO_2 sobre el sustrato flexible ITO/PET, la imagen muestra la formación de nanoestructuras distribuidas uniformemente en la superficie, sin embargo, la falta de contraste y definición en la imagen no permite diferenciar si se trata de escamas o granos como en las otras imágenes, lo que se debe a la dificultad que se presenta al usar el equipo con el material polimérico indicado en el sustrato.

Comparando las imágenes de las Figuras 27 (a) y 28 (b), que corresponden a los depósitos sobre ITO/vidrio en la misma ubicación dentro de la cámara y con parámetros de síntesis diferentes (Tabla 3), es evidente que morfológicamente existe un efecto en la superficie debido a la temperatura usada durante el depósito en el sustrato y el recocido posterior, que permite la formación de estructuras en la superficie de mayor tamaño. Por otro lado, en los depósitos de la serie A* (Figura 28) se puede observar que existe un cambio significativo en las formaciones superficiales de las películas, debido al sustrato usado utilizado, por un lado, el sustrato de Ti presenta la formación de granos tipo esferas con diferentes distribuciones en la superficie, mientras el sustrato de ITO/Vidrio tiene formaciones tipo escamas irregulares y el sustrato de ITO/PET exhibe nanoestructuras que son difícilmente identificables.

Para el depósito en “co-sputtering” de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ sobre ITO/Vidrio, con temperatura de depósito en el sustrato y recocido posterior, correspondiente a las muestras de la serie B se tienen las imágenes de las superficies presentadas en la Figura 29. Las formaciones inicialmente son similares en las formas irregulares de las muestras de la serie A (Figura 27), sin embargo, en este caso se asemejan a aglomeraciones de granos. La adición del Co modificó significativamente la forma de la superficie y ahora se aprecian algunas porosidades que no se encontraban en la serie A; la distribución de estas formaciones es completamente irregular. Por otro lado, al igual que en la serie A, al comparar las muestras B(2) y B(5) que tienen la misma relación de ubicación que A(2) y A(5) no se evidencian diferencias significativas en la superficie del depósito.

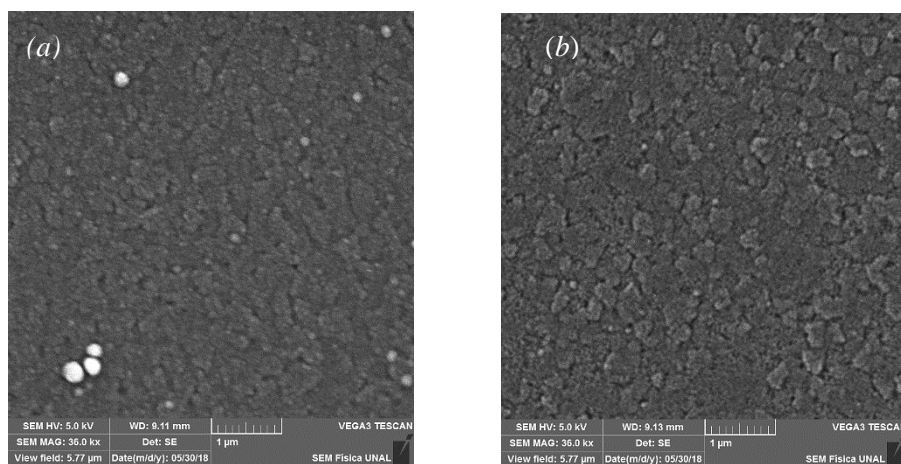


Figura 29. Micrografía SEM de las muestras (a) B(2) y (b) B(5) depósito de $\text{TiO}_2\text{:Co/ITO}$

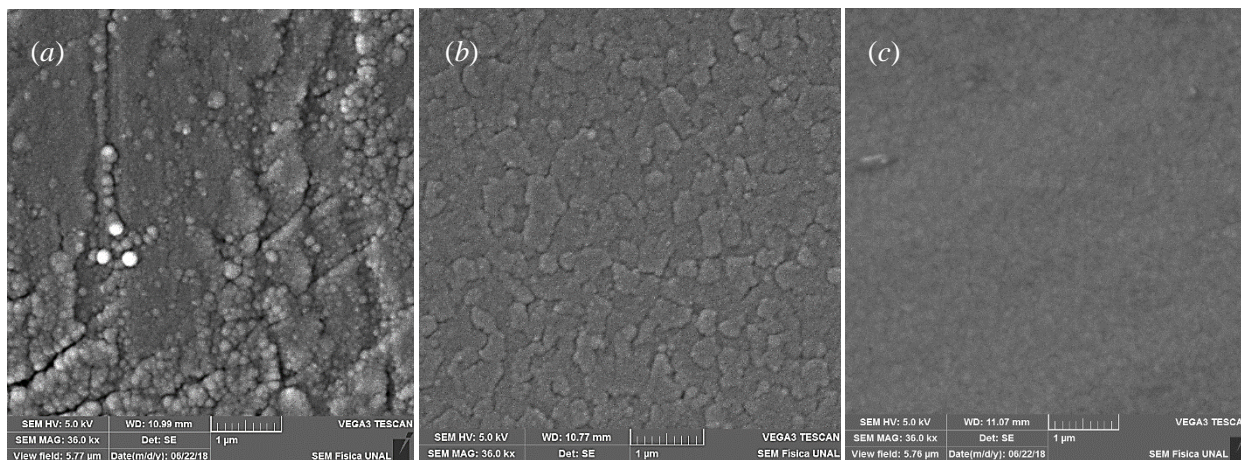


Figura 30 Micrografía SEM de las muestras (a) B*(1) $\text{TiO}_2\text{:Co/Ti}$, (b) B*(2) $\text{TiO}_2\text{:Co/ITO}$, (c) B*(3) $\text{TiO}_2\text{:Co/ITOPET}$

Los depósitos a temperatura ambiente de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ en “co sputtering” presentados en la Figura 30 corresponden a la serie B*. En la Figura 30(a) se encuentra la imagen del depósito sobre el sustrato de Ti, allí se localizan formaciones tipo granos, con un crecimiento en la superficie de estos granos en general; éstos no están homogéneamente distribuidos notándose zonas con mayor una mayor aglomeración de las estructuras. Se forman además surcos en la superficie y algunas formaciones de

planicies prácticamente sin granos. En la Figura 30 (b) se muestra una estructura muy similar a la presentada en la Figura 29 (b). Sin embargo, las formaciones y aglomeraciones irregulares presentan un mayor tamaño, son más definidas en toda la superficie y se nota menos porosidad que en las de la Figura 29. En la Figura 30 (c) sobre el sustrato de ITO/PET nuevamente es difícil de visualizar la forma de las estructuras de la superficie mostrando levemente una uniformidad, pero con muy poco contraste.

En las películas delgadas de $\text{TiO}_2\text{:Co}$, al comparar las Figuras 29 (a) y 30 (b) que corresponden a los depósitos sobre ITO/Vidrio, en la misma ubicación en la cámara durante los depósito con diferentes parámetros (Tabla 3), se puede observar que la muestra a temperatura ambiente presenta formaciones con mayor tamaño y definición que la depositada con temperatura y recocido posterior, que es lo contrario a lo ocurrido con las muestras de TiO_2 . Por tanto, la adición del Co no solo modificó la morfología, sino que también la síntesis con temperatura parece tener menor impacto en crecimiento de las estructuras en la superficie. Por otra parte, al comparar las muestras depositadas a temperatura ambiente, la diferencia de sustratos modifica la morfología de la superficie al igual que ocurre con las muestras de la serie A*, se presentan estructuras granulares en el depósito sobre Ti, mientras que el depósito sobre ITO/Vidrio presenta una formación de estructuras irregulares y el depósito sobre ITO/PET nuevamente por el bajo contraste es difícil de definir su estructura.

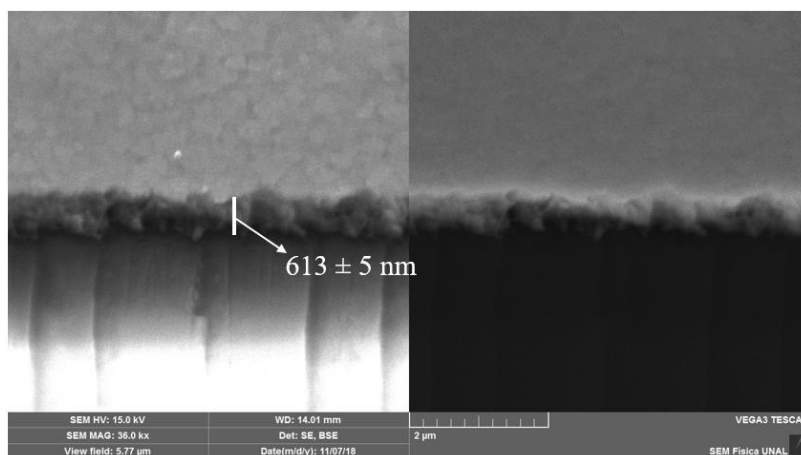
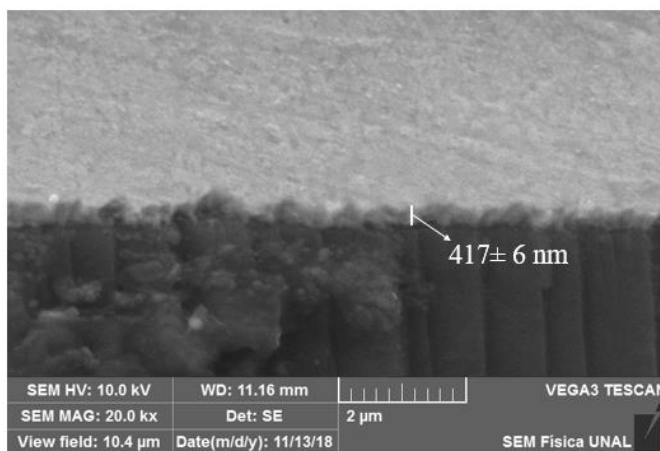
En las Figuras 31-34, se presentan los perfiles de los diferentes depósitos sobre ITO/Vidrio, éstos se tomaron a un ángulo de 45° de inclinación por debajo al plano horizontal. En las cuatro Figuras se evidencia claramente el depósito sobre el vidrio del sustrato. Para las películas delgadas de TiO_2 (Figuras 31 y 32) el depósito es compacto e isotrópico a lo largo del borde, mientras que en las películas de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ (Figuras 33 y 34) presenta una formación de capas fácilmente diferenciables en la Figura 33, en estas mismas Figuras se puede diferenciar la película de ITO del sustrato de unos cuantos nanómetros de espesor.

Para estimar el espesor de las películas se tomó en cuenta la medida del borde del depósito en las micrografías de perfil. A partir de éstas y tomando en cuenta la corrección geométrica que se debe realizar dado el ángulo de inclinación de la muestra respecto a la imagen, en la Tabla 5 se presentan los resultados obtenidos. Éstos fueron utilizados junto con las medidas ópticas para determinar por el método descrito en la sección 2.2.4 el gap de las películas delgadas.

Al comparar las medidas obtenidas para los cuatro perfiles se evidencia que los depósitos realizados con temperatura de 150°C y con recocido posterior de 200°C (A(2) y B(2)) Figuras 31 y 33, dan como resultado una película más gruesa que en el caso de los depósitos a temperatura ambiente (A*(2) y B*(2)) Figuras 32 y 34, lo que muestra que se favorece significativamente ($\sim 200 - 250$ nm) el crecimiento de los depósitos al aplicar temperatura en el sustrato y el posterior recocido, además los depósitos con Co presentan también un mayor espesor en comparación con las películas que contienen solo TiO_2 que es coherente con el método de “co sputtering”.

Tabla 5. Medida del Espesor de los depósitos por muestra.

Muestra	Espesor
A(2) TiO_2/ITO	613 ± 5 nm
A*(2) TiO_2/ITO	417 ± 6 nm
B(2) $\text{TiO}_2:\text{Co}/\text{ITO}$	702 ± 8 nm
B*(2) $\text{TiO}_2:\text{Co}/\text{ITO}$	468 ± 6 nm

Figura 31. Micrografía SEM del perfil de la muestra A(2): TiO_2/ITO .Figura 32. Micrografía SEM del perfil de la muestra A*(2): TiO_2/ITO .

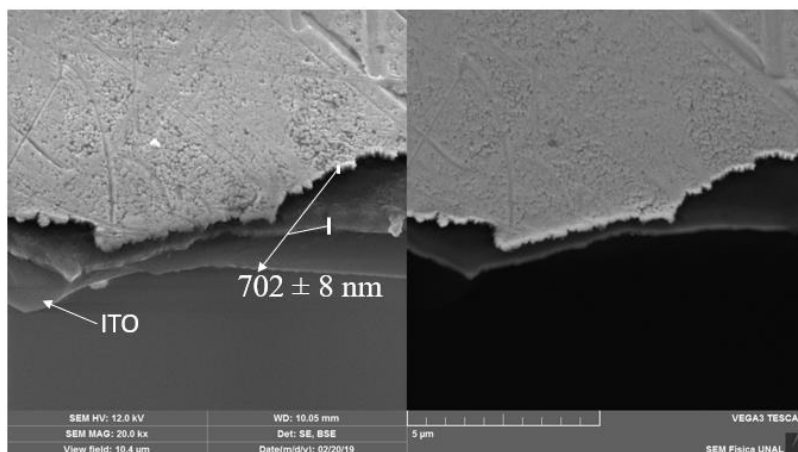


Figura 33. Micrografía SEM del perfil de la muestra B(2): TiO₂:Co/ITO

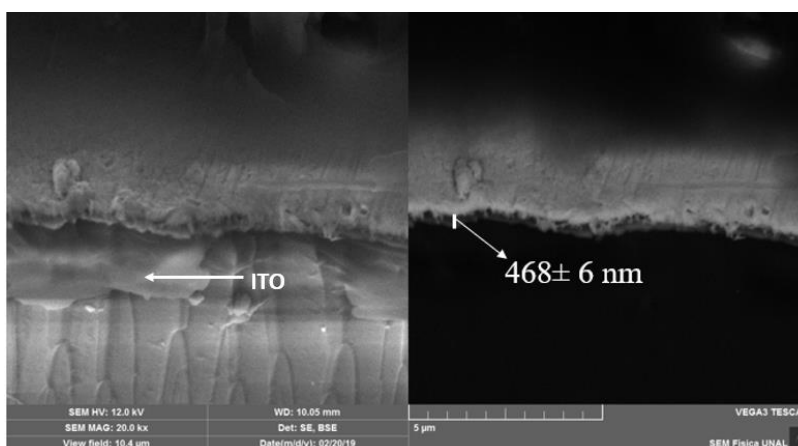


Figura 34. Micrografía SEM del perfil de la muestra B*(2): TiO₂:Co/ITO

Adicional a las micrografías obtenidas, las muestras también fueron analizadas mediante EDX para determinar los compuestos presentes en éstas, ya que de acuerdo con los análisis hechos mediante la caracterización estructural el mayor aporte de los depósitos fue en fase amorfa. Los resultados obtenidos de los porcentajes para los elementos de interés se muestran a continuación.

Tabla 6. Porcentajes de elementos en los depósitos obtenidos a través de EDX

Muestras sobre Ti			
Muestra	% Ti	% O	% Co
A*(1)	73,6	24,3	
B*(1)	66,97	31,53	0,59

Muestras sobre ITO/Vidrio			
Muestra	% Ti	% O	% Co
A(2)	7,17	32,14	
A(5)	0,36	26,62	
A*(2)	1,59	26,60	
B(2)	8,56	34,50	5,32
B*(2)	5,62	33,20	4,00

Muestras sobre ITO/PET			
Muestra	% Ti	% O	% Co
A*(3)	1,01	33,35	
B*(3)	3,14	43,05	4,22

3.3 Caracterización Óptica

Para cada una de las muestras reportadas con variación en los parámetros de síntesis en la Tabla 3 se realizaron las medidas de Transmitancia y Reflectancia espectral con el fin de realizar la caracterización óptica de las películas delgadas de TiO₂ y TiO₂:Co. El objetivo principal de las medidas es encontrar el gap óptico, por el método descrito en la sección 2.2.4, para cada depósito y revisar su variación respecto al sustrato usado y los parámetros de síntesis. Lo anterior permitirá un conocimiento el comportamiento de las muestras en interacción con el espectro electromagnético y su influencia en los resultados de las medidas eléctricas que posteriormente se presentan.

En la Figura 35 se presentan los espectros de transmitancia para las muestras depositadas sobre sustratos de ITO/ Vidrio e ITO/PET. En las figuras (a) y (b) se observa que las muestra A(2) y B(2) presentan una mayor transmitancia que las muestras A(5), A*(2) y B(5) B*(2) respectivamente, lo cual es asociado al efecto de la temperatura en el crecimiento del depósito y a la posición del sustrato en la cámara donde se realizó el depósito. Todas las muestras de la serie A Figura (a), presentan una baja transmitancia en la región del ultravioleta y aumento en los porcentajes en la región visible e infrarroja, lo que se encuentra acorde con lo reportado en la literatura; es de resaltar que el TiO₂ tiene una alta absorbancia en la región del ultravioleta lo cual ha sido foco de investigación para aplicaciones en celdas solares y sensores UV [2]. En la figura (b) se puede apreciar que los valores de baja transmitancia se extienden hasta la región visible llegando a valores de longitud de onda de 500 nm, también se puede ver que en longitudes de onda del infrarrojo cercano la transmitancia aumenta para valores entre 800 y 1000 nm y luego decrece al final de las medidas hasta porcentajes entre 43% (B(2)) y 30% (B*(2)) que son inferiores a lo que se presenta para la las muestras A(2) y A*(2); lo anterior muestra que la inclusión del Co en estas muestras genera cambios en las propiedades ópticas de las películas, haciendo que la absorbancia aumente en comparación con las los depósitos de TiO₂ hasta longitudes de onda del espectro visible. Para las muestras depositadas sobre PET (Figura (c)) se puede observar que el comportamiento del espectro es similar al que presentan las muestras sobre ITO/Vidrio para valores menores a 800 nm, sin embargo en las dos muestras hay mayor transmitancia en la franja del infrarrojo cercano con porcentajes mayores al 60% en las dos muestras a pesar de una tener depósito de Co (B*(3)), por lo que se deduce que el aporte

de tipo material sobre el que del encuentra depositado el sustrato y el sustrato mismo también influyen en la transmitancia de las muestras.

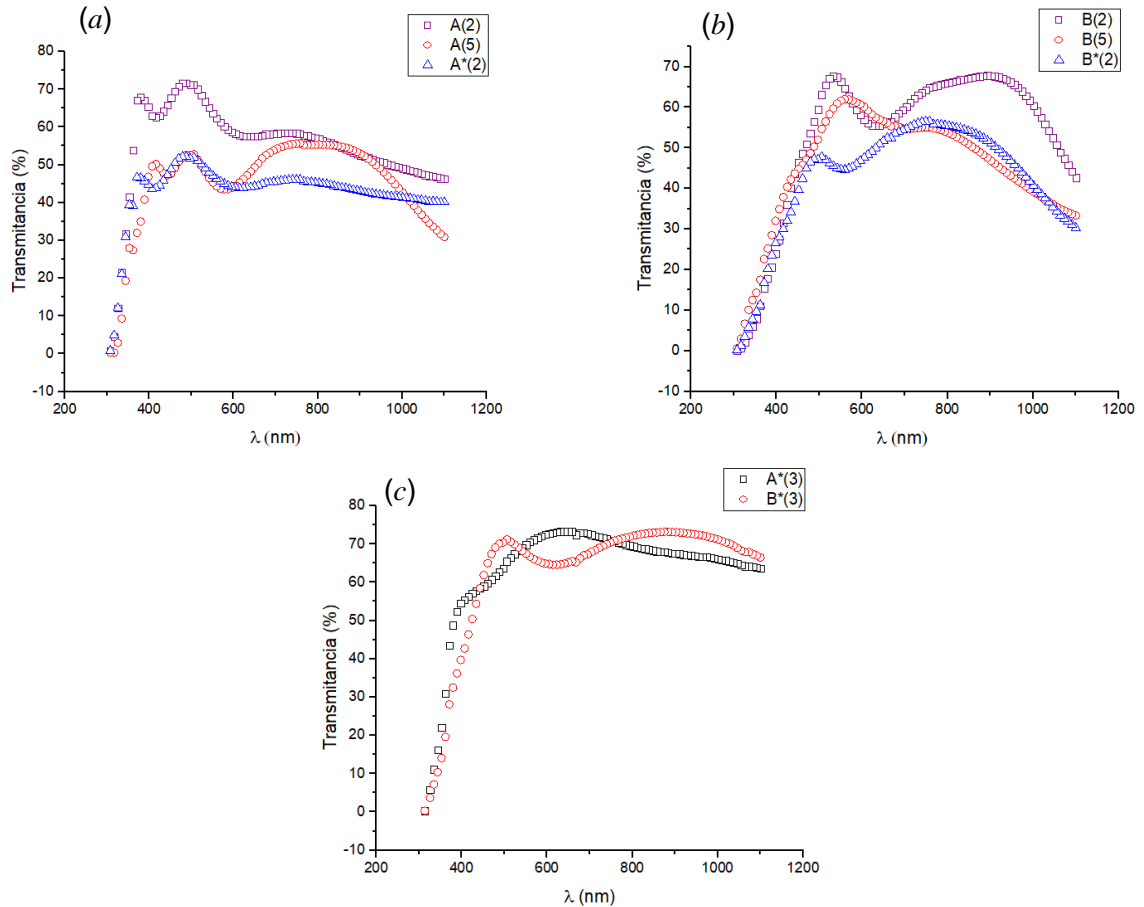


Figura 35. Transmitancia espectral de las muestras (a) A(2), A(5) y A*(2) depositadas sobre sustratos de ITO/Vidrio, (b) B(2), B(5) y B*(2) depositadas sobre sustratos de ITO/Vidrio y (c) A*(3) y B*(3) sobre ITO/PET.

En la Figura 36 se encuentran las gráficas de las medidas de reflectancia para todas las muestras usadas durante el desarrollo trabajo, con esta información y las medidas de transmitancia reportadas en la Figura 35, se puede concluir que las muestras depositadas presentan absorbancia en la región del espectro visible. A partir de estas medidas ópticas y usando los datos del espesor de las películas reportadas la Tabla 5, se procedió a determinar el gap óptico de las películas por el método presentado en la sección 2.2.4. de lo cual se obtuvo los valores presentados en la Tabla 6. En este caso el ajuste realizado para encontrar el gap presentó un comportamiento de gap directo permitido en todas las muestras.

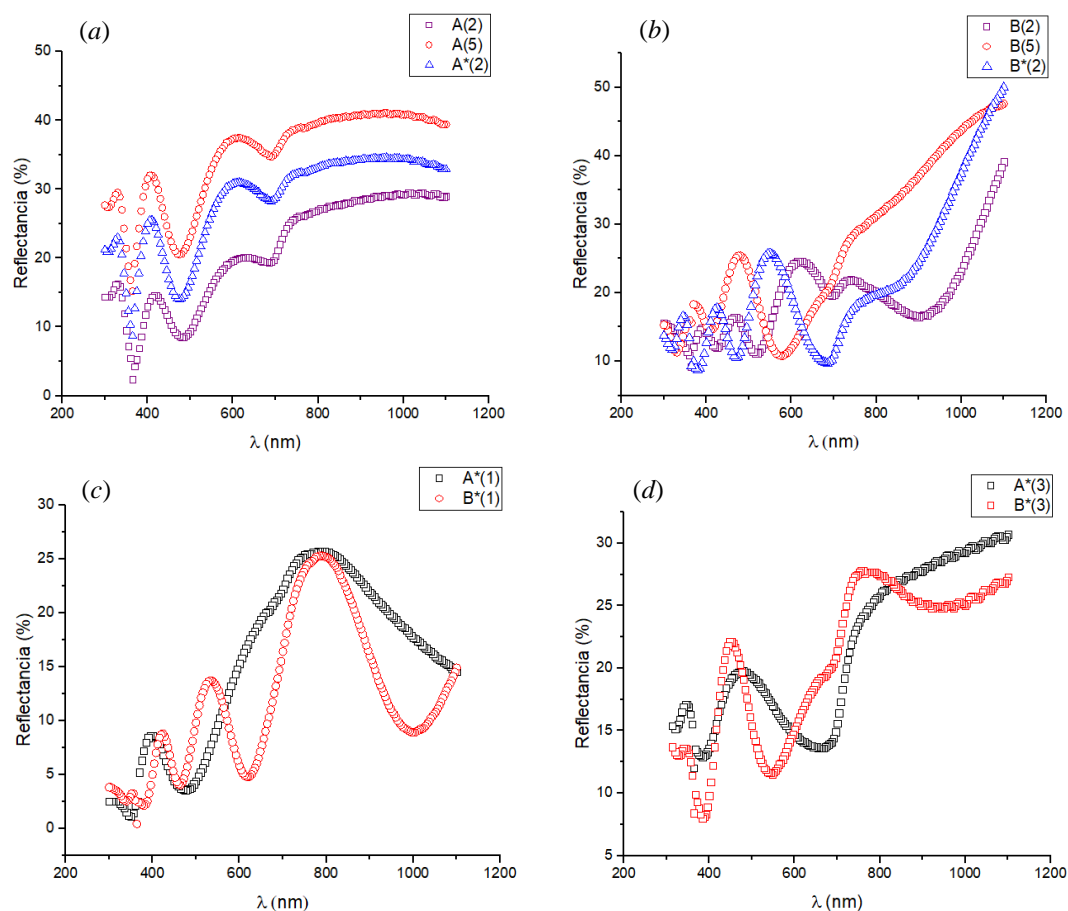


Figura 36. Medidas de Reflectancia especular para las muestras sobre los sustratos de ITO/Vidrio, Ti e ITO/PET, de acuerdo con los parámetros reportados en la Tabla 3

Tabla 7. Valores del Gap Óptico obtenidos para las películas delgadas de TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{Co}$.

Muestra	Sustrato	Gap Óptico (eV)
A(2)	ITO/Vidrio	$3,47 \pm 0,03$
A(5)	ITO/Vidrio	$3,44 \pm 0,02$
A*(1)	Ti	$3,17 \pm 0,01$
A*(2)	ITO/Vidrio	$3,61 \pm 0,03$
A*(3)	ITO/PET	$3,02 \pm 0,14$
B(2)	ITO/Vidrio	$2,96 \pm 0,04$
B(5)	ITO/Vidrio	$3,62 \pm 0,05$
B*(1)	Ti	$2,85 \pm 0,01$
B*(2)	ITO/Vidrio	$3,39 \pm 0,06$
B*(3)	ITO/PET	$3,54 \pm 0,06$

De acuerdo con los valores obtenidos de gap óptico para las muestras, se puede concluir que hay variaciones por decimales en cada una ellas, sin embargo, no se encuentra una relación directa entre los cambios registrados y los parámetros de síntesis o el tipo de sustrato utilizado. En el caso de la serie A los valores más altos se registran para los sustratos de ITO/Vidrio mientras para la serie B se encuentra que las muestras con un mayor valor de gap son la que se encuentra sobre sustrato de ITO/PET y una de las que se encuentra sobre ITO/Vidrio. Los valores obtenidos se encuentran alrededor de los valores que se reportan para las fases anatasa y rutilo del TiO_2 y corroboran que los depósitos tanto de TiO_2 como de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ son semiconductores de gap amplio.

3.4 Caracterización Eléctrica.

Para determinar la aplicabilidad de las muestras en tecnologías de NVM a continuación se muestran los diferentes resultados obtenidos con base en la información de las mediciones de curvas de corriente-voltaje y las diferentes variaciones de resistencia que presentaron las muestras bajo los depósitos considerados.

Para cada una de las muestras se realizaron barridos a diferentes voltajes con el fin de determinar en qué valores se generaba el proceso de “Set” y “Reset”. En la Figura 37 se presentan las gráficas en escala logarítmica para las muestras de las series A y A* (depósito de TiO_2) con un comportamiento tipo alas de mariposa característicos de las memorias resistivas, lo que es una evidencia de la aplicación de las películas depositadas, así como el método de síntesis para aplicaciones en NVM. En las muestras depositadas sobre el sustrato de ITO/Vidrio y Ti se encontró que los valores óptimos para los procesos de formado y restablecimiento se dieron en barridos voltaje entre -4 V y 4 V (Figuras (a)-(d)). Para la muestra sobre ITO/PET los valores óptimos se encontraron entre -2V y 2V. En las figuras se muestra que a medida que el voltaje aumentaba desde 0V la corriente presentaba un pequeño incremento, pero al llegar a un voltaje determinado (para cada muestra) se presentó un aumento súbito en la corriente, demostrando que los dispositivos tienen un comportamiento tipo dispositivo RRAM. Este aumento que corresponde al proceso de formado o “Set”, en el cual el dispositivo pasa de un estado de alta resistencia (HRS) a un estado de baja resistencia (LRS) que se mantiene hasta llegar nuevamente a cero. El voltaje donde se presentó proceso de “Set” en cada una de las muestras se reporta a continuación:

- $A(2) = 2,3\text{V}$ Figura (a).
- $A(5) = 2,1\text{V}$ Figura (b)
- $A^*(1) = 2,5\text{ V}$ Figura (c)
- $A^*(2) = 3,2\text{ V}$ Figura (d)
- $A^*(3) = 1,2\text{ V}$ Figura (e)

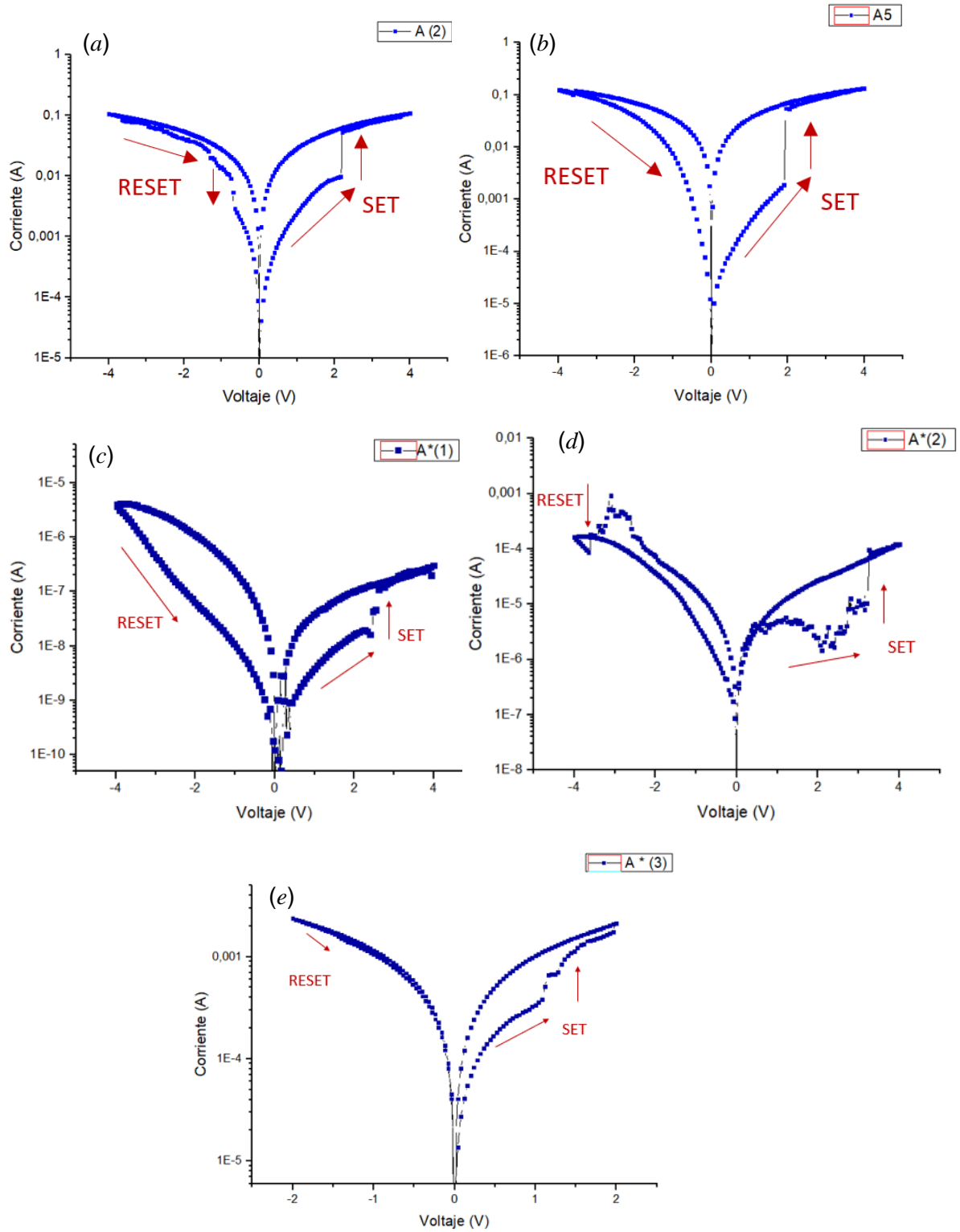


Figura 37. Conmutación Resistiva para las series A y A* en el primer ciclo de voltaje

Para el proceso de “Reset” en las muestras, que corresponde al cambio de LRS a HRS, el comportamiento no fue regular y se presentó en valores de voltaje negativos lo que es característico de una conmutación bipolar. Para la muestra A(2) se presenta un salto notorio en los valores de corriente que demuestra el cambio en 0,64V, para las muestras A(5) y A*(1) en el retorno a cero (señalado como proceso de “Reset”) el cambio se da como una curva suave que aumenta paulatinamente los valores de resistencia llegando al comportamiento HRS en 0,6V y 1,1V respectivamente. Para la muestra A*(2) se presenta un proceso en dos pasos, primero hay un descenso de valores de corriente en el barrido de 0V a -4V en -3,4V y luego el comportamiento de una curva suave llegando en -1V al estado de HRS. Para la muestra A*(3) el proceso de “Reset” es poco notorio y no logra valores de alta resistencia como las demás muestras que se puede deber a la ruptura del dieléctrico y por tanto al daño de la celda.

En la Figura 38 se muestran las gráficas en escala logarítmica para el primer ciclo de formado y restablecimiento de las muestras de las series B y B* (depósito de TiO₂:Co). Para estas series a los voltajes aplicados alcanzan valores de 10 V, ya que, para valores menores no se exhibía el comportamiento tipo RRAM. Lo más notorio en esta serie es que las corrientes alcanzadas son considerablemente menores que las de las series A y A*, alcanzando como máximo ordenes de magnitud de 10⁻⁴ A, este valor se puede considerar en un rango óptimo para la aplicación esperada, ya que se encuentra en una escala detectable con medidores de voltaje comunes y su valor es suficientemente bajo para optimizar la energía si se usa en dispositivos tipo RRAM. En ninguna de las gráficas se presenta un cambio abrupto en el voltaje, sin embargo, si se evidencia la histéresis característica expuesta en la literatura [3, 4], que muestra gráficas tipo alas de mariposa, ratificando una vez más un comportamiento de conmutación resistiva típico de las RRAM. La muestra B(5) (Figura (b)) es la única de las seleccionadas que no presenta un comportamiento de conmutación resistiva perceptible para los rangos de voltaje aplicados, lo que se puede atribuir a que la muestra tenga un comportamiento más resistivo y requiera un mayor voltaje para el proceso de formado, sin embargo, un mayor voltaje no es óptimo para la aplicación que se está investigando, por lo cual dicha muestra no se tuvo en cuenta para posteriores medidas. Para la muestra B(2) (Figura (a)) el comportamiento de la gráfica es completamente simétrico para valores de voltaje positivos y negativos, el cambio de resistencia para el “Set” se alcanza en 5,6V y el cambio de resistencia para el “Reset” en -5,6V. Para las muestras de la serie B* (Figuras (c), (d) y (e)) las gráficas son asimétricas y los valores del “Set” se estiman, en las tres, alrededor de los 5 V, mientras el “Reset” se estima que ocurre hacia -3V.

En la formación del primer ciclo de programación, para todas las muestras que presentaron conmutación resistiva se exhibió un comportamiento Bipolar, con proceso de “Set” para una polaridad positiva en la tensión y proceso de “Reset” para la polaridad negativa.

Posterior a la estimación de los valores para el “Set” y “Reset” en cada muestra, se procedió someterlas a barridos de voltaje consecutivos para evaluar su resistencia al desgaste en los posibles ciclos de programación, de lo que se obtuvo para las series A y A* las gráficas presentadas en la Figura 39.

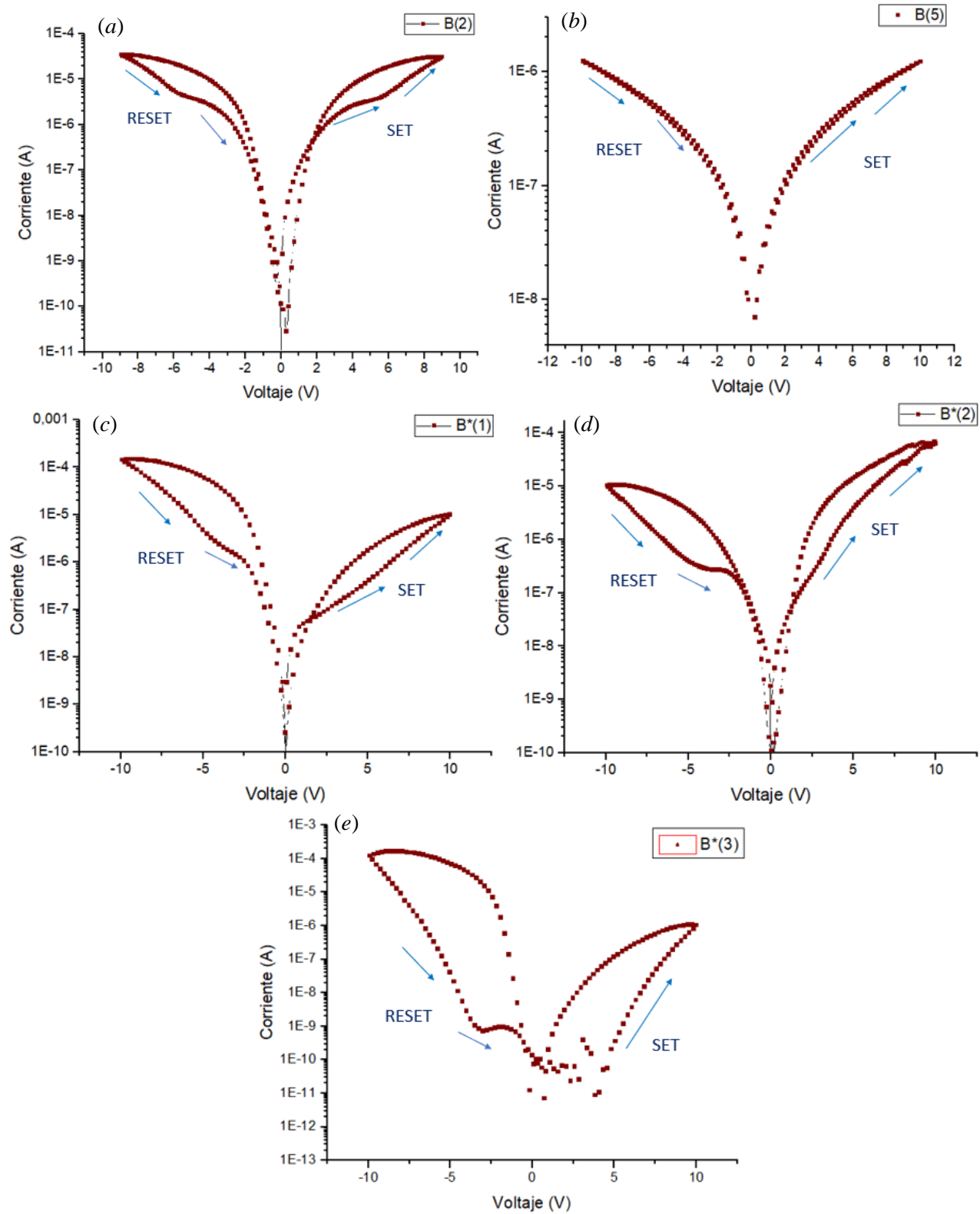


Figura 38. Conmutación Resistiva para las series B y B* en el primer ciclo de voltaje.

En las gráficas se presentan las corrientes de “Set” y “Reset” de conmutación resistiva sin cambios abruptos de formado o restablecimiento, para la muestra A(5) (Figura 39 (b)) tras el primer ciclo de programación se produce un rompimiento del dieléctrico dejando la celda con un comportamiento óhmico para los demás ciclos trabajados. Por su parte para la muestra A*(3) (Figura 39 (e)) los cambios de corriente para los estados de HRS y LRS son levemente perceptibles, de todas las muestras es la que presenta mayores valores de corriente y su comportamiento difiere entre el primer ciclo y los demás graficados. Las muestras A(2), A*(1) y A*(2) (Figura 39 (a), (c) y (d)) muestran un comportamiento de conmutación resistiva para todos los ciclos trabajados, en las muestras A(2) y A*(1) se presenta un corrimiento respecto a los valores de corriente en cada ciclo, aumentando la corriente paulatinamente y desplazando la curva de conmutación a valores de corriente más altos. Esto es poco conveniente en el caso de usar la celda para NVM ya que se requiere de un valor estándar de lectura que permita diferenciar la corriente de lectura en la celda y determinar la programación de ésta, lo que se dificultaría si la corriente en cada programación cambia. La Muestra A*(2) es la que presenta una mayor estabilidad frente a los barridos de tensión donde se evidencian los cambios en estado de resistencia y no hay una variación amplia para los valores de corriente tras varios ciclos.

En la Figura 40 se presentan las gráficas de las series B y B*. Para todas las muestras de la Figura se presentan cambios en los estados de resistencia tras el barrido de ciclos de tensión para el establecimiento y restablecimiento de la celda. Para las muestras B(2), B*(1) y B*(3) (Figura 40 (a), (b) y (d)) las curvas presentan un comportamiento estable sin variación abrupta, ni desplazamientos en los valores de corriente por ciclo. Para la muestra B(2) el comportamiento del “Set” y el “Reset” es simétrico, tal como se había presentado en la gráfica de primer ciclo de formado, Figura 40 (a) , en tanto para la muestra B*(1) el cambio en los estados de resistencia muestra un comportamiento de la curva más pronunciado separándose así notoriamente la curva del estado de alta resistencia y la curva de baja resistencia en cada una de las polaridades, lo que evidencia una abertura mayor en las alas de la gráfica. Por otro lado, para la muestra B*(3), tras el primer ciclo de programación las curvas se estabilizan y muestran una mayor diferencia en la corriente para polaridades negativas correspondiente al restablecimiento de la celda respecto al establecimiento. Por su parte la muestra B*(2) (Figura 40 (c)) tiene una variación notoria en la forma de la curva entre el ciclo 10 y el ciclo 20, para los primeros 10 ciclos el comportamiento es similar a las demás muestras de la serie, sin embargo se evidencia en el ciclo 20 que la corriente se incrementa rápidamente después de 8,2V lo que corresponde al paso de HRS a LRS y en -3,8V se presenta el efecto opuesto, la corriente decrece rápidamente pasando del estado de LRS a HRS. Este comportamiento se prolonga hasta el ciclo 30.

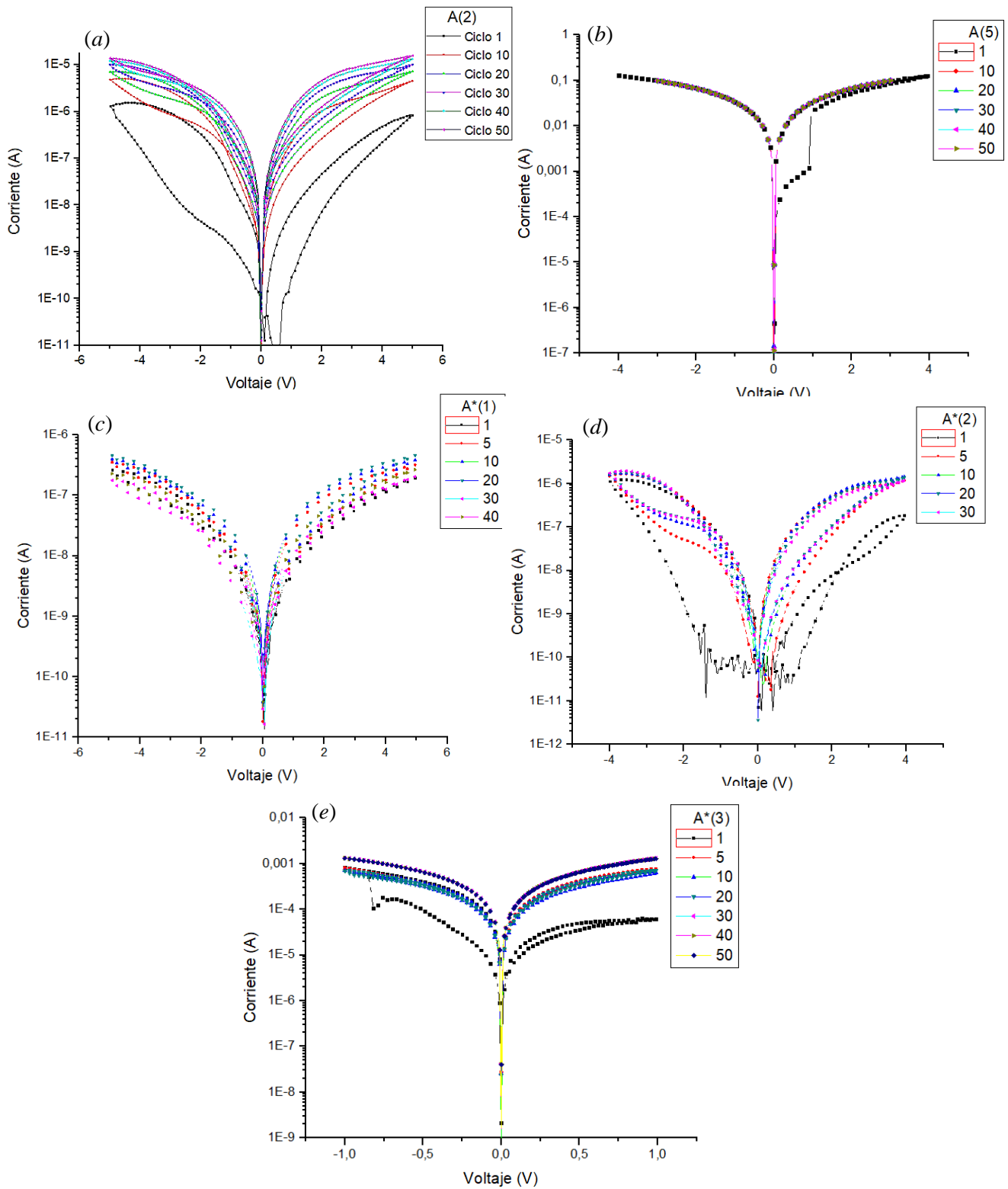


Figura 39. Conmutación resistiva tras ciclos de voltaje para las series A y A*.

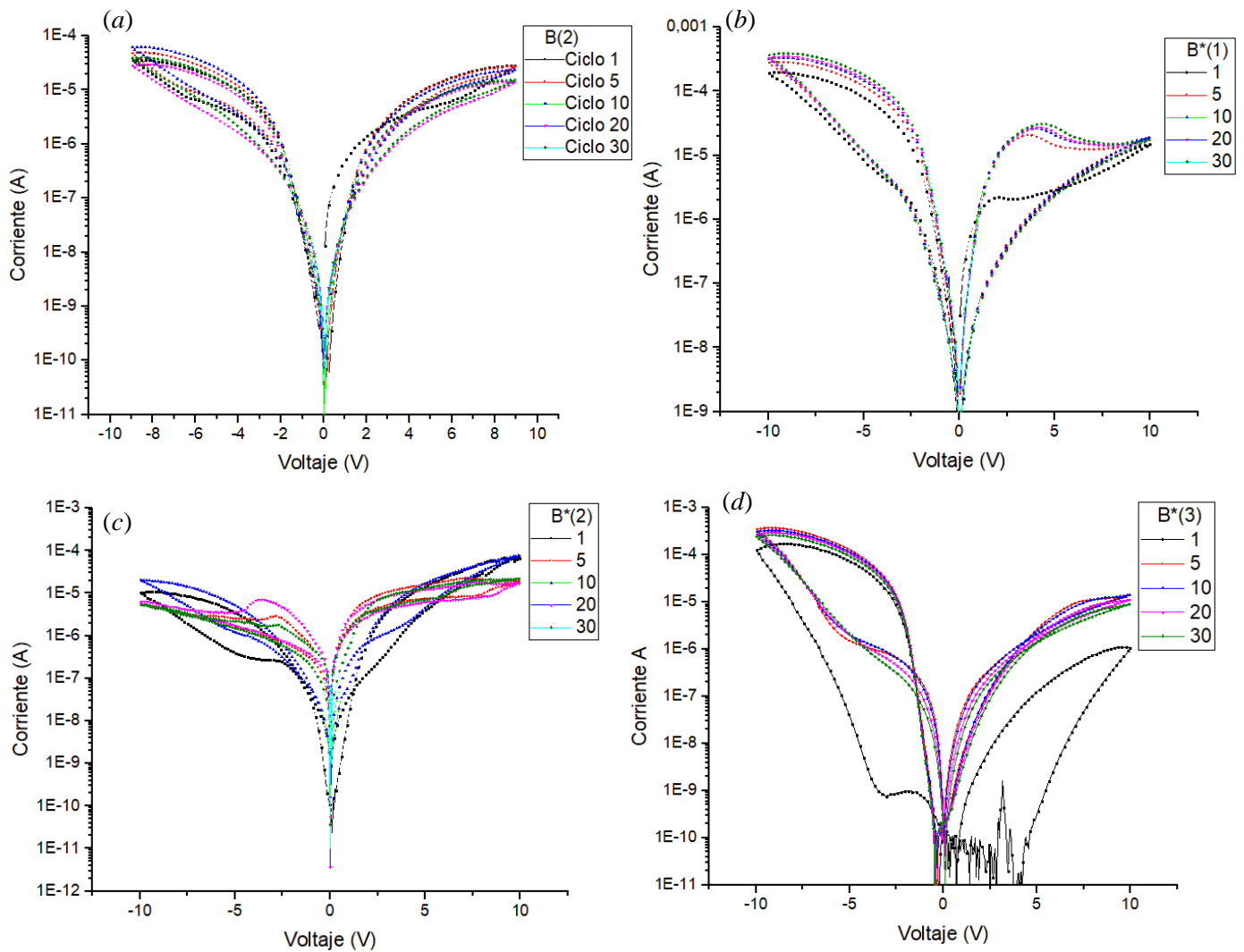


Figura 40. Conmutación resistiva tras ciclos de voltaje para las series B y B*.

Tomando en cuenta los resultados presentados, se puede notar que las muestras sobre ITO/Vidrio de los depósitos tanto de TiO_2 (A*(2)) y $\text{TiO}_2\text{:Co}$ (B*(2)) a temperatura ambiente tras ciclos de programación son más estables que las demás muestras sobre el mismo sustrato depositadas con temperatura de 150°C y recocido posterior de 200°C (A(2), A(5), B(2) y B(5)), este comportamiento se puede deber al tipo de crecimiento que se da en el del depósito con las diferencias de temperatura con las se hicieron estas muestras. También se puede revisar que las muestras sobre Ti (A*(1) y B*(1)) y las muestras sobre ITO/PET (A*(3) y B*(3)) presentan mejores resultados en cuanto a estabilidad en los cambios de estado entre HRS y LRS y viceversa para las muestras con depósito de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ además de mostrar una diferencia mayor para los valores obtenidos de corriente en cada uno de los estados. Se puede apreciar con la información suministrada, que los depósitos de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ de manera general sobre los diferentes sustratos tienen un mejor comportamiento, la adición del Co permite que la celda mantenga los valores de corriente tras varios ciclos de voltaje

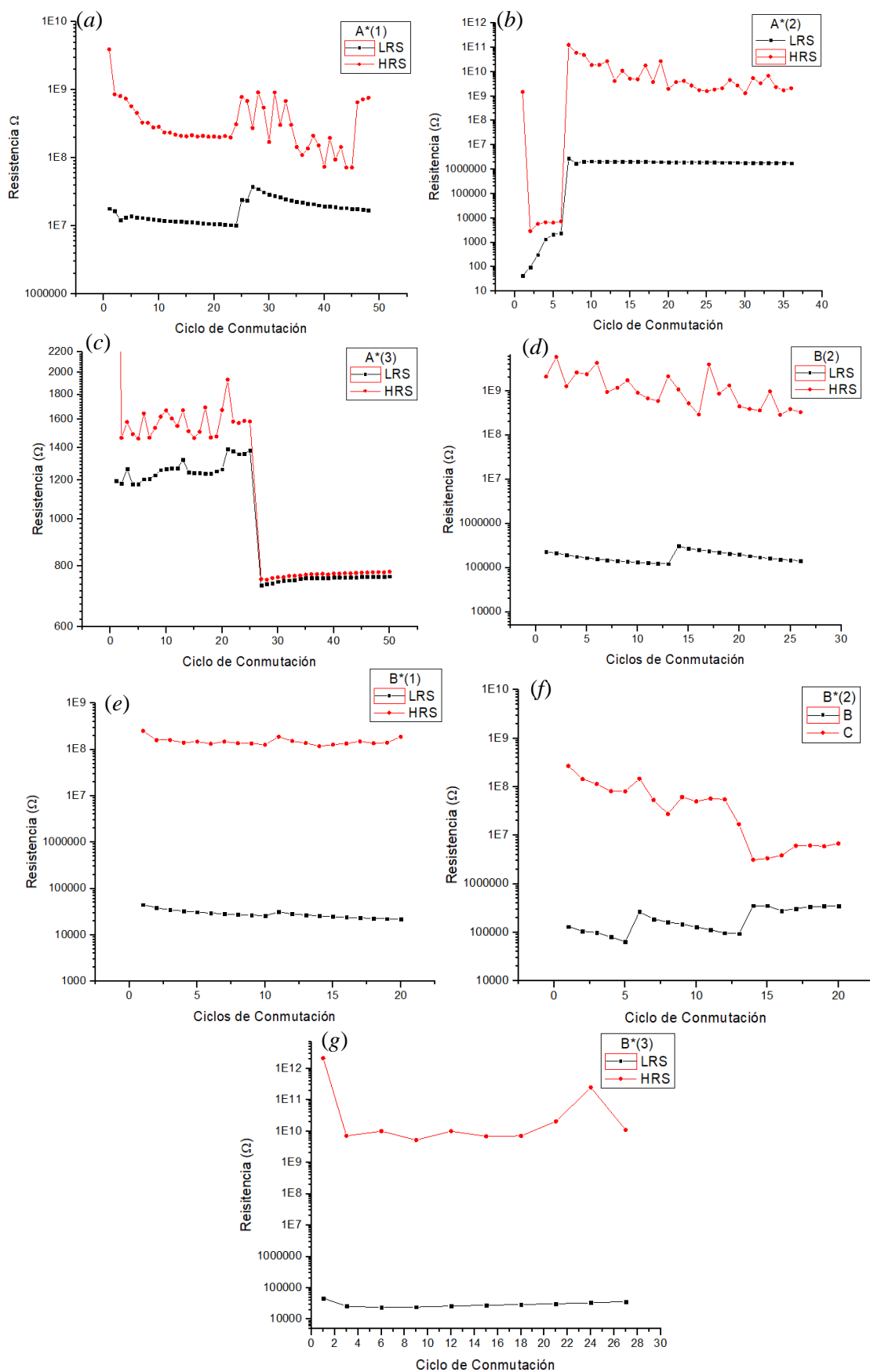


Figura 41. Gráficas de relación de estados de resistencia en función de los ciclos de voltaje aplicado

De la información obtenida mediante los barridos en ciclos de tensión polarizada, se realizaron gráficas de los estados de resistencia para las diferentes muestras, las cuales se muestran en la Figura 41. En ésta se pueden diferenciar los cambios en los estados de resistencia. Las muestras que tienen mayor diferencia entre el estado de alta resistencia y el estado de baja resistencia fueron: A*(2), B(2) y B*(3) (Figura 41 (b), (d) y (g)) con alrededor de 4 órdenes de magnitud y B*(1) (Figura 41 (b)) con más de 3 órdenes de magnitud. La muestra B*(2) inicialmente muestra alrededor de 4 órdenes de magnitud de diferencia entre HRS y LRS, pero después del ciclo número 25 el estado de HRS fluctúa en cada ciclo medido y del ciclo 15 en adelante la diferencia en los estados se mantiene en un valor superior a un orden de magnitud. Por otro lado, la muestra A*(1) exhibe una relación estable en los primeros ciclos de voltaje, y después del ciclo número 25 el estado de alta resistencia fluctúa constantemente, a lo largo de la gráfica el orden promedio entre los estados de resistencia es de un orden de magnitud. Finalmente, la muestra A*(3) acorde con lo mostrado en las curvas de corriente-voltaje, presenta variaciones en los estados de resistencia de algunos cientos de ohmios y después del ciclo 25 la resistencia cae a valores constantes inferiores a 1000Ω , tanto para el estado HRS como para el estado LRS. Estos resultados presentan que las muestras potenciales para usar en dispositivos RRAM son las muestras A*(2), B(2) y B*(2) que se encuentran sobre el sustrato de ITO/Vidrio, A*(1) y B*(1) sobre el sustrato de Ti y B*(3) sobre el sustrato de ITO/PET, con conmutación resistiva bipolar.

Referencias

- [1] Jenkins, Ron and Snyder, Robert. *Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*. 1996. Wiley. ISBN: 978-0-471-51339-1.
- [2] *Review of functional titanium oxides. I: TiO₂ and its modifications*. Rahimi, Nazanin, Pax, Randolph A. and Gray, Evan MacA. 2016. *Progress in Solid State Chemistry*, Vol. 44, pp. 86-105.
- [3] . *Memristive behavior of the SnO₂/TiO₂ interface deposited by sol-gel*. Borattoa, Miguel. 2017. *Applied Surface Science*, ScienceDirect, pp. 278–281.
- [4] *Reproducible switching effect in thin oxide films for memory applications*. Beck, A. 2000. *Applied Physics Letters*, Vols. 139-141.

4. Conclusiones y Perspectivas

4.1 Conclusiones

Por el método de “DC Magnetron Sputtering” se obtuvieron películas delgadas de TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{Co}$ sobre diferentes sustratos: Ti, ITO/Vidrio, ITO/PET; esto constituye un aporte importante, ya que este método no ha sido reportado para la creación de dispositivos aplicables a tecnologías NVM.

A partir de los patrones de difracción de rayos X fue posible identificar la presencia de fases cristalinas para el TiO_2 en fase rutilo, anatasa; a diferencia de las muestras con depósito de Co donde no se observó ningún tipo de fase asociada al material.

Por medio de medidas SEM se determinó la morfología de las nanoestructuras, encontrando diferencias entre los depósitos de acuerdo con el sustrato. En las muestras de TiO_2 depositadas con Ts se observó la formación de estructuras tipo escamas de mayor tamaño y con una distribución más homogénea en la superficie en comparación a las muestras a temperatura ambiente. Para las muestras de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ la formación de estructuras se dio de mejor forma en las muestras a temperatura ambiente.

A partir de las medidas de transmitancia y reflectancia se logró determinar un gap óptico con valores entre 2,85eV y 3,62 eV. Estos valores están en concordancia con lo reportado en la literatura para las fases de anatasa y rutilo del TiO_2 .

Se encontró que las muestras tanto de TiO_2 como $\text{TiO}_2:\text{Co}$ presentaron comportamiento de conmutación resistiva bipolar para el primer ciclo de formado y restablecimiento de la celda. Tras realizar ciclos de voltaje para determinar la resistencia al desgaste se encontró las muestras de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ exhibieron mayor estabilidad con menores variaciones respecto a la corriente requerida.

En este trabajo se propusieron adicionalmente diferentes estructuras tipo MIM que fueron fabricadas con éxito por el método de “DC Magnetron Sputtering”, evidenciando un adecuado comportamiento de conmutación resistiva bipolar típico de dispositivos RRAM.

4.2 Perspectivas

Durante el desarrollo del trabajo se han encontrado resultados significativos respecto a la caracterización de las muestras enfocados en la correlación entre los parámetros de síntesis, la morfología, las propiedades ópticas y la aplicación en NVM como memoria con comportamiento tipo RRAM. Teniendo en cuenta estos resultados es importante continuar con el estudio de este tipo de depósitos para definir de una mejor manera las características óptimas de los depósitos en la aplicación en NVM por lo cual se pueden considerar los siguientes estudios adicionales.

- Controlar los depósitos para llegar a un espesor de película de menor tamaño y un área de celda que se encuentre dentro de las expectativas del mercado, el cual exige una mayor escalabilidad y reducción de tamaño sin comprometer las propiedades de conmutación resistiva.
- Realizar medidas comparativas de potencia que permitan relacionar la funcionalidad del dispositivo con el consumo de energía óptimo para la aplicación.
- Proponer un modelo teórico de transporte de carga mediante la formación de filamentos a través del óxido que permita explicar el comportamiento de conmutación resistiva de los dispositivos RRAM.
- Fabricar un dispositivo funcional de almacenamiento con TiO_2 o $\text{TiO}_2:\text{Co}$ como capa activa, con el método de depósito usado en el trabajo, que pueda ser presentado como avance tecnológico.

5. Productos Derivados de este Trabajo

1. Como uno de los resultados derivados de este trabajo de maestría, se encuentra en proceso de escritura y evaluación por parte del Grupo de Materiales Nanoestructurados y sus Aplicaciones el artículo titulado: “TiO₂ and TiO₂:Co Thin Films for Non-Volatile Memories Application: Electrical, Optical and Morphological Characterization.” El cual será sometido a revisión por parte de una revista indexada por Colciencias.
2. Se realizaron Coloquios al interior de Grupo de Materiales Nanoestructurados y sus Aplicaciones donde se hicieron divulgaciones alrededor del tema de NVM y los modelos propuestos para explicar el método de conmutación resistiva en las RRAM.