



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
ELÉCTRICA- SISTEMAS ELECTRÓNICOS

DESARROLLO DE UN MEMRISTOR CON PELÍCULAS DELGADAS

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:

ERICK BRANDON GALLEGOS IBARRA

TUTOR:

DR. PABLO ROBERTO PÉREZ ALCÁZAR
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

Ciudad Universitaria, Cd Mx. Marzo 2021



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

Al Posgrado de Ingeniería Eléctrica de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca de maestría otorgada bajo el CVU con número de registro: 928372.

Al proyecto PAPIIT IT103020 “Desarrollo de un memristor variable con películas delgadas”, por el apoyo económico para la fabricación e investigación de un dispositivo memristivo.

Al la Facultad de Ingeniería (UNAM), específicamente al departamento de Ingeniería Electrónica por permitirme trabajar en sus laboratorios.

Al Dr. Pablo Roberto Pérez Alcázar, por la oportunidad de trabajar con él y desarrollar una tesis de maestría.

A la Dr. Rosalba Castañeda Guzmán del Laboratorio de Fotofísica y Películas Delgadas (ICAT), por su colaboración y apoyo en el proceso de fabricación de los dispositivos.

Al Dr. Adolfo Ernesto Cordero Borboa, por el apoyo en el análisis de difractogramas en la espectroscopia de rayos X.

A la Dra. Margarita Navarrete Montesinos, Dra. Elsi Violeta Mejía Uriarte, Dr. Juan Mario Peña Cabrera y Dra. Fátima Moumtadi, por las observaciones para mejorar la escritura de la tesis.

A la Facultad de Ciencias, UNAM, específicamente al taller de Óptica Laser y al Laboratorio Nacional de Soluciones Biomiméticas para Diagnóstico y Terapia (LaNSBioDyT) por compartir su conocimiento y valiosos consejos y recomendaciones.

A toda mi familia, pero principalmente a mí abuelo Wenceslao Francisco Gallegos Moreno y a mi tía Carolina Gallegos Ibarra, por todo el apoyo emocional y económico que siempre me han dado, y a mi novia Nadia Edith Nava Arsola por todo su amor y apoyo incondicional en la realización de esta tesis. Este nuevo logro es en gran parte gracias a ustedes.

“El fracaso es una opción. Si las cosas no están fallando, no estas innovando lo suficiente.”

Elon Musk

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS	I
ÍNDICE GENERAL	IV
ÍNDICE DE FIGURAS	VI
ÍNDICE DE TABLAS	IX
ORGANIZACIÓN DE LA TESIS	X
RESUMEN	1
CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN	2
1.1. Antecedentes	3
1.1.1. Motivación.....	3
1.1.2. Origen del memristor	4
1.1.3. Memristor de HP	4
1.1.4. Teoría de la conmutación resistiva	7
1.1.4.1. Conmutación Unipolar	8
1.1.4.2. Conmutación Bipolar	10
1.2. Objetivos	11
CAPITULO 2: MARCO TEÓRICO	12
2.1. El memristor teórico de Leon Chua.....	12
2.2. Características fundamentales del memristor	15
2.3. Estructura de los dispositivos memristivos.....	18
2.4. Técnicas de depósito para películas delgadas	19
2.4.1. Método de pulverización catódica (<i>Sputtering</i>)	19
a) Pulverización por diodo	20
b) Pulverización catódica por voltaje de polarización (<i>Bias</i>).....	21
c) Pulverización por haz de iones (<i>Sputtering ion-beam</i>)	21
d) Pulverización por corriente directa	22
e) Pulverización por radiofrecuencia	23
f) Pulverización catódica con magnetrón	24
2.4.2. Método de ablación láser (PLD).....	25

CAPITULO 3: DISEÑO Y FABRICACIÓN.....	29
3.1. Diseño conceptual.....	29
3.2. Estructura del dispositivo	29
3.3. Depósito de Óxido de Zinc (ZnO).....	31
3.4. Depósito de KNN	31
3.5. Estudios de la homogeneidad en los depósitos	32
3.6. Electrodo y áreas de contacto	34
3.7. Circuitos eléctricos para la caracterización en corriente directa (DC).....	36
3.7.1. Circuitos eléctricos en serie y paralelo para la caracterización en DC..	37
3.8. Circuito eléctrico para la caracterización en corriente alterna (AC).....	38
CAPITULO 4: PRUEBAS Y ANÁLISIS DE DATOS.....	40
4.1. Caracterización eléctrica en DC de los dispositivos fabricados	40
4.1.1. Caracterización en DC y áreas de contacto.....	41
4.1.2. Caracterización en DC de dispositivos de KNN y ZnO en circuitos serie y paralelo	43
4.2. Caracterización de los dispositivos fabricados en AC	46
4.2.1 Curva de histéresis en los dispositivos	46
4.2.2. Área del lazo de histéresis en los dispositivos	50
4.2.3. Degradación del lazo de histéresis en función de la frecuencia	56
4.3. Análisis de los datos y procesamiento con software	61
CONCLUSIONES	69
Apéndice A.....	70
Apéndice B.....	72
Apéndice C.....	75
Apéndice D.....	76
Referencias y bibliografía.....	80

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Esquema de la estructura interna del memristor de HP [14].	5
Figura 1.2 Estructura interna del memristor aplicando voltaje (a) positivo; (b) negativo [14].	6
Figura 1.3 Características v-i que muestran el proceso de conmutación resistiva [21].	8
Figura 1.4 Característica v-i de una conmutación resistiva unipolar [21].	9
Figura 1.5 Esquema de una caracterización v-i de una conmutación resistiva bipolar (a) polarización positiva (b) polarización negativa [21].	10
Figura 2.1 Relaciones entre las variables eléctricas y los elementos que las establecen [1].	12
Figura 2.2 Bucle de histéresis de memristor pellizcado en el origen a distintas amplitudes de entrada [25].	16
Figura 2.3 Formación del bucle de histéresis a. Señal periódica no senoidal b. Bucle de histéresis pellizcado en el origen [25].	16
Figura 2.4 Relación del área S con respecto al triangulo OAB [22].	17
Figura 2.5 Bucle de histéresis pellizcado dependiente de la frecuencia.[21].	18
Figura 2.6 Estructura tipo (a) Planar y de (b) Capacitor [27].	19
Figura 2.7. Pulverización catódica: (a) Esquema físico [28], (b) Sistema de deposición [29].	20
Figura 2.8 Mecanismos de depósito por pulverización Diodo [29].	21
Figura 2.9 Mecanismos de depósito por pulverización catódica por voltaje de polarización [29].	21
Figura 2.10 Mecanismos de depósito por pulverización por haz de iones [29].	22
Figura 2.11 Esquema de pulverización con fuente DC [29].	23
Figura 2.12 Esquema de pulverización RF [30].	24
Figura 2.13 Sistema de deposición por pulverización con magnetron (a) fuente DC (b) fuente RF [29][30].	25
Figura 2.14 Esquema de un sistema PLD operado en cámara de vacío o con plasma auxiliar [31].	26
Figura 2.15 Partes principales de un sistema PLD [31].	27
Figura 2.16 Esquema de un sistema PLD operado con un haz de iones auxiliares [31].	27
Figura 3.1 Obleas de Silicio.	30
Figura 3.2 Estructura de los dispositivos fabricados.	31

Figura 3.3 Imágenes de las superficies de los depósitos de ZnO y KNN adquiridas con microscopio electrónico.	32
Figura 3.4 Difractogramas del depósito de ZnO.....	33
Figura 3.5 Difractogramas del depósito KNN.	34
Figura 3.6 Formas de conexiones de electrodos y dispositivo.	35
Figura 3.7 Conexiones y diagrama eléctrico para la caracterización en DC.	37
Figura 3.8 Conexiones y diagrama eléctrico del circuito en serie para la caracterización en DC.	37
Figura 3.9 Conexiones y diagrama eléctrico del circuito en paralelo para la caracterización en DC.	38
Figura 3.10 Conexiones del circuito para la caracterización en AC.	39
Figura 4.1 Voltajes de conmutación con respecto al área de contacto de los electrodos.....	42
Figura 4.2 Curvas características $v - i$ en DC de dispositivos con KNN y ZnO, con áreas de contacto de 9mm^2	43
Figura 4.3 Curvas características $v - i$ de los (a) dispositivos individuales y (b) circuito serie, con áreas de contacto de 9mm^2	44
Figura 4.4 Comportamiento de los dispositivos fabricados, conectados en paralelo (a) KNN (b) ZnO.	45
Figura 4.5 Primera característica memristiva con depósito de KNN a 7.4Vpp y 1Hz con señal senoidal a. Curvas de voltaje (amarillo) y corriente (azul) y b. Bucle de histéresis. Gráficas obtenidas con el Osciloscopio Tektronix.	47
Figura 4.6 Primera característica memristiva con depósito de KNN a 10Vpp y 1Hz con señal senoidal a. Curvas de voltaje (amarillo) y corriente (azul) y b. Bucle de histéresis. Gráficas obtenidas con el Osciloscopio Tektronix.	47
Figura 4.7 Primera característica memristiva con depósito de KNN a 10 Vpp y 1 Hz con señal cuadrada a. Curvas de voltaje (amarillo) y corriente (azul) y b. Bucle de histéresis. Gráficas obtenidas con el Osciloscopio Tektronix.	48
Figura 4.8 Primera característica memristiva con depósito de ZnO a 0.7Vpp y 1Hz con señal senoidal a. Curvas de voltaje (amarillo) y corriente (azul) y b. Bucle de histéresis. Gráficas obtenidas con el Osciloscopio Tektronix.	49
Figura 4.9 Primera característica memristiva con depósito de ZnO a 1Vpp y 1Hz con señal senoidal a. Curvas de voltaje (amarillo) y corriente (azul) y b. Bucle de histéresis. Gráficas obtenidas con el Osciloscopio Tektronix.	49
Figura 4.10 Primera característica memristiva con depósito de ZnO a 1Vpp y 1Hz con señal cuadrada a. Curvas de voltaje (amarillo) y corriente (azul) y b. Bucle de histéresis. Gráficas obtenidas con el Osciloscopio Tektronix.	50

Figura 4.11 Curvas de histéresis con depósito de (a) KNN a 10Vpp y 1Hz (b) ZnO 1Vpp 1Hz. Gráficas obtenidas usando Matlab R2020.....	51
Figura 4.12 División de los lóbulos en el dispositivo con depósito de KNN. Matlab R2020a.....	52
Figura 4.13 División de los lóbulos en el dispositivo con depósito de ZnO.	53
Figura 4.14 Área de las dos curvas que representan al lóbulo superior en el dispositivo con KNN.	54
Figura 4.15 Área de las dos curvas que representan al lóbulo superior en el dispositivo con ZnO.....	54
Figura 4.16 Área de los lóbulos superiores de (a) KNN (b) ZnO.....	55
Figura 4.17 Porcentajes con respecto al área ocupada en el plano (a) KNN (b) ZnO.	55
Figura 4.18 Formas de onda de voltaje (amarillo) y formas de onda de corriente (azul) del Dispositivo con KNN. Curvas de histéresis a (a) 1 Hz, (b) 10 Hz, (c) 100 Hz.....	57
Figura 4.19 Formas de onda de voltaje (amarillo) y formas de onda de corriente (azul) del Dispositivo con ZnO. Curvas de histéresis a (a) 1 Hz, (b) 10 Hz, (c) 100 Hz.....	58
Figura 4.20 Disminución del área del bucle de histéresis, al aumentar la frecuencia característica (1 Hz,10 Vpp), dispositivo con KNN.....	59
Figura 4.21 Disminución del área del bucle de histéresis, al aumentar la frecuencia característica (1 Hz,1 Vpp), dispositivo con ZnO.....	60
Figura 4.22 Comparación del bucle de histéresis en 1Hz y 100Hz (a) KNN, (b) ZnO.	61
Figura 4.23 Graficas de la integración en dispositivos con KNN y ZnO (a) Voltaje (b) Corriente.	62
Figura 4.24 Graficas del flujo contra carga en el dispositivo de (a)KNN (b)ZnO. ...	63
Figura 4.25 Aproximación polinomial del flujo con respecto a la carga(a) KNN (b) ZnO.	64
Figura 4.26 (a)Aproximación polinomial de la función $\Phi(q)$ (b) Función de memristencia del dispositivo con depósito de KNN y ZnO.	66
Figura 4.27 Comprobación de curva de histéresis V-I en KNN (a) Experimental (b) Procesada (c) Comparación de histéresis.....	67
Figura 4.28 Comprobación de curva de histéresis V-I en ZnO (a) Experimental (b) Procesada (c) Comparación de histéresis.....	68

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1 Geometrías y áreas de los electrodos	36
Tabla 4.1 Geometrías y áreas de contacto entre electrodos y dispositivos KNN y ZnO.	40
Tabla 4.2 Voltajes y corrientes de conmutación con respecto al área de contacto de los electrodos.	41
Tabla 4.5 Áreas de las curvas y lóbulos superiores e inferiores.....	54
Tabla 4.3 Voltajes y corrientes de conmutación con respecto al área de contacto, circuito serie.	70
Tabla 4.4 Voltajes y corrientes de conmutación con respecto al área de contacto, circuito paralelo.	71

ORGANIZACIÓN DE LA TESIS

En el capítulo 1 se presenta una breve introducción con los trabajos realizados sobre cohesores, macromemristores, el memristor elaborado por HP en 2008, estructuras MIM y MIS y las relaciones de las conmutaciones unipolar y bipolar con el fenómeno memristivo. Al final del capítulo se presenta el objetivo general, los objetivos particulares y la hipótesis.

En el capítulo 2, se proporcionan los fundamentos teóricos a partir de los cuales se describe la curva característica del memristor. Se describen las estructuras que han presentado el fenómeno memristivo: tipo metal-aislante-metal y metal-aislante-semiconductor, así como los materiales utilizados y las diferentes técnicas para su fabricación.

En el capítulo 3 se detalla el diseño de los dispositivos, basado en los aspectos teóricos revisados en el capítulo 2. Se describen los materiales utilizados y el área de contacto de los electrodos del dispositivo. Por último, se muestran los circuitos utilizados para la caracterización de corriente directa y alterna.

En el capítulo 4 se muestra el arreglo experimental para la caracterización eléctrica en AC y DC de los dispositivos. Se detallan las pruebas de la verificación del fenómeno memristivo y que resultaron en la elaboración de un modelo empírico.

Finalmente, se presentan las conclusiones de los análisis de los resultados de cada uno de los dispositivos.

Resumen

Hasta hace algunas décadas se reconocía la existencia de un elemento faltante que relacionara la carga eléctrica y el flujo magnético en el mundo de la electrónica. Leon Chua, en los años 70's desarrolló una teoría matemática que relaciona estas variables eléctricas, y es a lo que actualmente se conoce como memristor. Sin embargo, aunque existen muchos estudios teóricos sobre el comportamiento del memristor, se ha trabajado poco en su caracterización experimental. Por lo cual, el objetivo del trabajo fue diseñar y fabricar dispositivos utilizando sustratos semiconductores con una deposición de películas delgadas para determinar la presencia del fenómeno memristivo. Los dispositivos se fabricaron con dos tipos de materiales: ZnO y KNN, por el método de pulverización catódica (*sputtering*) y por el método de ablación laser (PLD) respectivamente. Posteriormente se caracterizaron los dispositivos en AC y DC para observar las curvas de histéresis, que indican las características memristivas descritas por Chua. Por último, se desarrolló un modelo empírico a partir del método de mínimos cuadrados, con lo que se obtuvieron las ecuaciones que describen la función de memristencia $M(q)$ para cada dispositivo. Como resultados se obtuvo que ambos dispositivos presentaron las tres huellas memristivas: 1. formación de la curva de histéresis pellizcada en el origen, 2. el área del bucle de histéresis presenta un máximo a una frecuencia característica y 3. al aumentar la frecuencia característica, el área del lazo de histéresis disminuye hasta desaparecer. Al procesar los datos se obtuvo la función de la memristencia $M(q)$ para cada dispositivo y son las siguientes: a) ZnO $M(q) = 0.5898q^2 - 0.3004q + 1.003$ y b) $M(q) = -0.0007659q^2 + 0.007808q + 0.9385$. Como conclusiones se tiene que ambos dispositivos pueden ser considerados como memristores y que el tipo de material, así como los cambios en el área del contacto, parecen ser factores que influyen en la presencia del fenómeno memristivo.

Capítulo 1

Introducción

El presente trabajo se desarrolla en torno a estudios realizados sobre el fenómeno *memristivo* que se postula como cuarto elemento pasivo de los circuitos eléctricos en 1971 por el profesor León Chua, el cual encuentra relaciones entre las variables físicas fundamentales en los circuitos eléctricos [1], es decir, el flujo magnético φ , la carga eléctrica q , la tensión v y la corriente i . Él observa que no hay ningún elemento básico que relacione directamente el flujo y la carga eléctrica, por lo que propuso la existencia del *memristor*, el cual no presenta características derivadas del resistor R, inductor L y capacitor C.

Existen muchos estudios teóricos sobre el comportamiento del memristor [1, 2, 12, 24], sin embargo, desde su implementación del memristor por Hewlett-Packard (HP) en 2008 se ha trabajado poco en su caracterización experimental, como, por ejemplo, en la caracterización del efecto en la variación de parámetros en el comportamiento del fenómeno, como lo son el tipo de materiales, el área de contacto, el espesor del aislante y el efecto de la presión.

Por las razones anteriores, este trabajo busca generar información al respecto a través de la fabricación y caracterización de dispositivos que presenten el fenómeno memristivo y permitan variar dichos parámetros mencionados. Para ello se fabricaron dispositivos en los que se utilizan sustratos semiconductores, sobre los que se deposita una película delgada de un material aislante del orden de nanómetros y en contacto con dos electrodos. Posteriormente, los dispositivos fabricados se caracterizaron bajo corriente DC y AC y se determinó con base en las características descritas por Chua [1].

1.1. Antecedentes

1.1.1. Motivación

En el desarrollo del proyecto PAPIIT IT 101717 se logró la construcción de un macromemristor a partir de la propuesta realizada por Gandhi, Garval y Chua [2], en la que se describe que los cohesores presentan características memristivas. A partir de esto, se estudiaron diversas estructuras cohesoras, como el bigote de gato y el dispositivo de Branly. Se observó que la mejor respuesta de tipo memristivo se lograba con la utilización de una estructura de dos esferas metálicas en contacto [3]. Sin embargo, se han considerado otras posibilidades para resolver este problema. Se ha observado que los dispositivos memristivos se implementan sobre la base de contactos metal-aislante-metal (MIM) o metal-aislante-semiconductor (MIS) en una estructura tipo condensador [4]. Las nanoestructuras memristivas de tipo condensador, basadas en la combinación de películas delgadas de metal y óxido (denominadas nanoestructuras memristivas de óxido de metal) se depositan sobre un sustrato de silicio convencional y son compatibles con la moderna tecnología de fabricación de circuitos electrónicos analógicos y digitales, especialmente con el proceso CMOS tradicional si se utilizan los aisladores "nativos" a base de silicio, como son el dióxido de silicio (SiO_2) y nitruro de silicio (Si_3N_4).

La configuración MIS, con un sustrato semiconductor dopado, el cual presenta una resistencia relativamente baja, permite investigar los mecanismos de los fenómenos iónicos y electrónicos que ocurren en el aislante durante la electroformación y conmutación resistiva [4], así como obtener el efecto de memoria resistiva manipulado por luz, debido al cambio en la resistencia de los sustratos semiconductores [5]. Usualmente, sustratos de silicio fuertemente dopados con resistencia menor a 10 ohms, que son similares a las placas de condensadores de metal, se utilizan para la fabricación de condensadores MIS memristivos, incluidos los condensadores con capas de nitruro de silicio [6-11]. Los dispositivos

memristivos basados en Si_3N_4 están caracterizados por tener conmutación resistiva unipolar y bipolar, y los electrodos de metales como Ni o Cu.

1.1.2. Origen del memristor

El memristor era hasta hace algunos años el elemento faltante en el mundo de la electrónica. A inicios de los años 70's durante un simposio en la Universidad de Berkley, Leon Chua expone la teoría matemática de la existencia de un nuevo elemento electrónico que relaciona la carga eléctrica y el flujo magnético, elemento que actualmente se conoce como memristor. Cabe resaltar que un memristor es el eslabón faltante en la teoría de circuitos, pues carecía de un elemento pasivo que relacionara el flujo y la carga que circula a través de un circuito eléctrico.

Para 1976, Chua y Sung Mo Kang publican el artículo titulado "*Memristive divice and sytems*" [12], una generalización de la teoría detrás de los memristores y sistemas memristivos. Cuatro años después, Buot y Rajgopal publican su artículo intitulado "*Binary information storage at zero bias in quantum well diodes*" [13], en el cual se describen características $v-i$, basadas en pozos cuánticos construidos partir de ALAs/GaAs/AIAs, similares al memristor. Cabe resaltar que entre los años 1994 y 2008 diversos dispositivos fueron desarrollados y mostraban un comportamiento similar al del memristor, pero solo los científicos de HP pudieron relacionar su trabajo y el memristor postulado por Chua.

En el 2008, 37 años después de que Chua propusiera el memristor, Stanley Williams y su grupo de investigación dentro del IQS (*Information and Quantum Systems*) [14] publicaron el artículo "*The missing memristor found*", donde se identificaba el enlace entre su dispositivo de dos terminales capaz de conmutar su resistencia a nivel nanométrico y el memristor de Chua.

1.1.3. Memristor de HP

Formalmente, fue en el año 2008 en el que un equipo de investigadores de los laboratorios de Hewlett Packard, liderado por R. Stanley Williams y sus colaboradores [14], creó un dispositivo memristor figura 1.1, el cual consta de dos

electrodos conductores de platino (Pt), en el centro dos capas: en la parte derecha el dióxido de titanio puro TiO_2 y en la parte izquierda de TiO_2 deficiente en oxígeno (TiO_{2-x}).

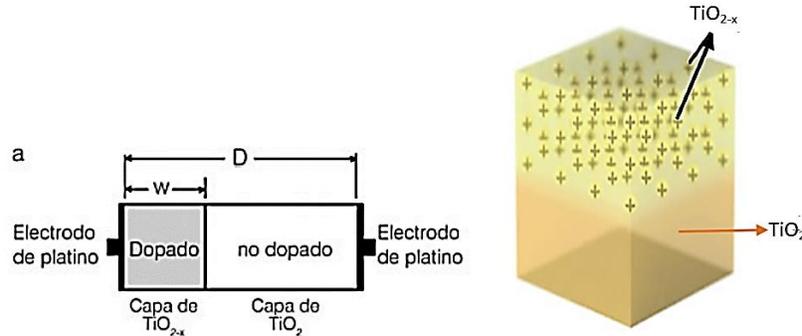


Figura 1.1 Esquema de la estructura interna del memristor de HP [14].

En este memristor, parte de la capa de dióxido de titanio retiene el carácter aislante natural, pero la otra parte de la misma se altera durante la deposición al restringir la cantidad de oxígeno disponible. Las vacantes de oxígeno resultantes reducen la resistencia del material al suministrar electrones móviles que pueden llevar una corriente y al presentar deficiencias de oxígeno en el TiO_2 , estas se manifiestan como "burbujas de vacancias de oxígeno", dispersas por la capa superior como se puede observar en la figura 1.1. Se dice que la capa sin oxígeno está "dopada" (este término generalmente se refiere a átomos de impureza agregados, pero el efecto de la deficiencia de oxígeno es el mismo).

Una corriente eléctrica que circula a través del memristor tiene que cruzar tanto las regiones dopadas como las no dopadas, por lo que la resistencia total es la suma de las contribuciones de las dos capas. El total depende del grosor relativo de las capas, o, en otras palabras, de la posición del límite entre ellas. Lo que le da al memristor sus rasgos especiales es que este límite puede moverse. El desplazamiento relativamente lento de las vacantes de oxígeno no hace una contribución significativa a la corriente eléctrica que fluye a través del memristor, pero al cambiar la línea de límite entre las capas dopadas y no dopadas, altera la

resistencia general del dispositivo. Dependiendo de la polaridad del voltaje aplicado, la resistencia puede aumentar (si la región dopada se comprime en una capa más estrecha) o disminuir (si la región dopada se expande para incluir más del espesor total). Cuando se elimina la tensión externa, la línea de límite permanece en su nueva posición. Es el límite de migración entre regiones dopadas y no dopadas lo que le da al memristor su memoria.

Cuando se aplica un voltaje positivo al electrodo superior, las vacancias de O_2 presentes en la capa de TiO_{2-x} , repele las deficiencias de oxígeno (positivas), enviándolas a la capa aislante TiO_2 , esto hace que el límite entre los dos materiales se desplace como se observa en la figura 1.2 (a), esto aumenta el porcentaje de conducción del TiO_2 y, por lo tanto, la conductividad de todo el dispositivo, por lo que, a mayor voltaje positivo, más conductivo se vuelve. Por el contrario, si se invierte la polaridad del voltaje en el electrodo superior figura 1.2 (b), las vacancias de O_2 serán atraídas hacia el electrodo superior, retirándose de la capa de TiO_2 , de modo que la resistividad aumenta.

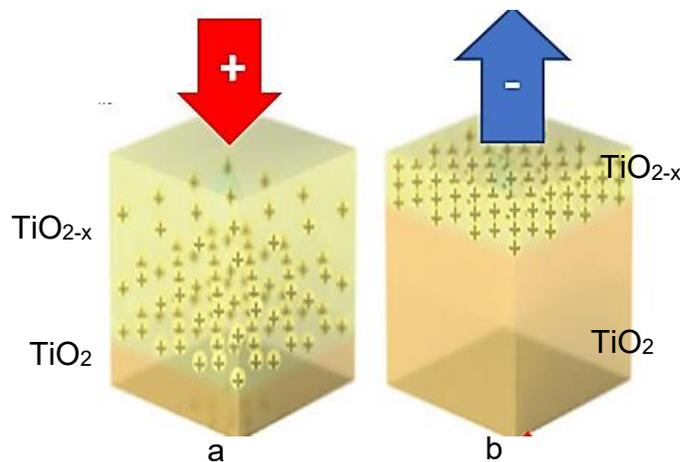


Figura 1.2 Estructura interna del memristor aplicando voltaje (a) positivo; (b) negativo [14].

Una ventaja notable del memristor de HP es que puede hacerse de una sola dimensión: al espesor de la película de TiO_2 . En dispositivos prácticos, la película se reduce hasta los 10 nanómetros. El memristor presenta almacenamiento no

volátil, es decir, el dispositivo conserva su memoria incluso cuando la alimentación no es aplicada. Por lo que Williams y colaboradores dedujeron que la memristancia estaba relacionada con la conmutación resistiva y además que el interruptor forma la curva característica descrita por Leon Chua.

1.1.4. Teoría de la conmutación resistiva

La conmutación resistiva o *resistive switching* (RS), hace referencia al fenómeno físico en el que la resistencia de un material dieléctrico cambia reversiblemente en respuesta a la aplicación de un campo eléctrico externo. Se diferencia del fenómeno de ruptura dieléctrica, en el hecho de que, para esta última, la reducción de la resistencia del dieléctrico es permanente y no vuelve al estado original. Habitualmente el cambio en la resistencia es no volátil, es decir el estado de resistencia perdura un tiempo indefinido en ausencia del estímulo eléctrico. Este fenómeno ocurre en una amplia variedad de materiales, como son: óxidos [15,16], nitruros [17], calcogénicos [18], semiconductores [19] y compuestos orgánicos [20].

Por ejemplo, los óxidos, que tienen una resistencia del megaohms, y que bajo una tensión externa considerable de 15-30 volts, el dispositivo entra en un estado de baja resistencia (*Low-Resistive-State*, LRS). Este proceso se conoce como “electroformación” (*electroforming*) y la tensión requerida se denomina tensión de formación (V_{forming}).

Se ha observado que durante el proceso de formación es importante limitar la corriente, de lo contrario se produce la ruptura completa del aislante. Para prevenirlo, se establece un valor máximo de corriente, el cual se denomina en inglés *Current-Compliance* (CC) como se observa en la figura 1.4. En el proceso de electroformación, la resistencia del dispositivo puede ser conmutada entre el estado LRS y un estado de alta resistividad (*High-Resistance-State*, HRS), dependiente de la señal de tensión externa.

En el estado LRS, cuando la tensión crece ocurre un crecimiento repentino de la resistencia, a esto se le llama proceso de “*reset*” y a la tensión correspondiente se

denomina tensión de *reset* o V_{reset} . Cuando la tensión externa crece, el dispositivo conmuta de nuevo al estado de LRS cuando se alcanza la tensión de set (V_{set}) y a este proceso se le denomina como proceso de *set*. El estado LRS resultante después del proceso del set es estable y los procesos de comunicación se pueden repetir muchas veces. Cabe resaltar que los cambios de resistencia entre los procesos de *set* y *reset* pueden ser abruptos o suaves y se requiere una limitación en la corriente para evitar una ruptura completa del dieléctrico durante el proceso de set.

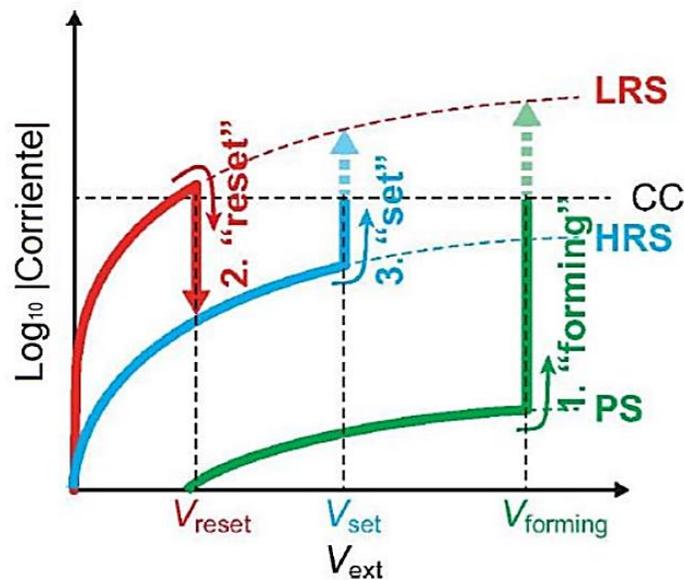


Figura 1.3 Características v-i que muestran el proceso de conmutación resistiva [21].

Para un entendimiento adecuado de la física del fenómeno de conmutación resistiva es útil hacer una clasificación de los tipos de comunicación: unipolar y bipolar ya que generan dos estados estables sin la necesidad de aplicar una polarización, almacenando su último estado.

1.1.4.1. Conmutación Unipolar

La figura 1.4 muestra la característica **v-i** de una conmutación resistiva unipolar después de que la muestra de óxido experimentó el proceso de electroformación.

Por ejemplo, se considera que la muestra se encuentra en el estado de LRS y se le aplica una tensión externa positiva. Cuando se alcanza la tensión V_{reset} , la resistencia crece y el dispositivo entra en el estado HRS. Este es el proceso de *reset* en el que normalmente no se requiere la limitación de corriente, ya que el valor de la resistencia en el estado HRS es alto como para limitar la corriente por sí mismo. El estado HRS permanece inalterable si no se le aplica polarización. Cuando se aplica una tensión externa positiva, la muestra en el estado HRS presenta una reducción en la resistencia a la tensión V_{reset} , y la muestra vuelve al estado LRS, por lo que se tendrá un proceso de *set* y en el que debe establecerse una limitación de la corriente.

Para el caso contrario, en una conmutación unipolar de tensión externa con signo negativo, ocasiona un proceso de *set* y *reset* similar, por lo que en un dispositivo real solo se requiere aplicar tensión con una sola polaridad, por lo que la señal es simétrica y unipolar.

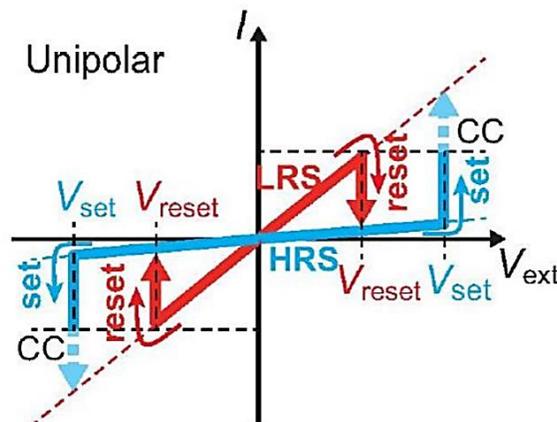


Figura 1.4 Característica v-i de una conmutación resistiva unipolar [21].

De acuerdo a la literatura [21], [22], el comportamiento unipolar es provocado por el reordenamiento atómico dentro del óxido en presencia de un campo eléctrico externo de alta magnitud a través del proceso de electroformación. Dicho reordenamiento favorece la formación de canales filamentosarios (a los que nos

referiremos como CF) que establecen caminos conductores y que provoca un aumento en la conductividad total, lo cual corresponde al proceso de *set*. Posteriormente, el proceso de *reset* es provocado por la ruptura de dichos filamentos [23].

1.1.4.2. Conmutación Bipolar

Para la conmutación bipolar, se requiere ambas polaridades a diferencia del caso unipolar, en la figura 1.5 (a), se muestra una forma típica de la característica $v-i$ de una conmutación bipolar, por lo que se requiere una polarización negativa para obtener un proceso de *reset*, para cambiar el estado del dispositivo de *set* y que pase de HRS a LRS. En la figura 1.5 (b) muestra el caso invertido y es la razón por la que recibe el nombre de bipolar.

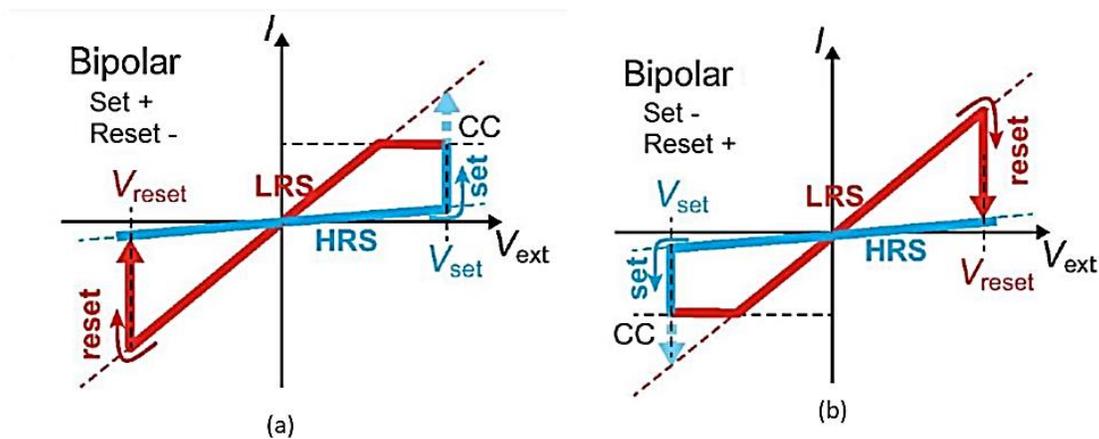


Figura 1.5 Esquema de una caracterización $v-i$ de una conmutación resistiva bipolar (a) polarización positiva (b) polarización negativa [21].

1.2. Objetivos

Objetivo general

Diseñar y fabricar dispositivos utilizando sustratos semiconductores con una deposición de películas delgadas para determinar la presencia del fenómeno memristivo.

Objetivos particulares

- Realizar una revisión bibliográfica de la información existente relacionada con los métodos y materiales utilizados para la fabricación del memristor, así como los diversos modelos matemáticos que describen el fenómeno memristivo.
- Realizar una caracterización eléctrica en AC y DC de los dispositivos fabricados para determinar la presencia de características del fenómeno memristivo.
- Observar el efecto de la modificación en parámetros como el área de contacto y el tipo de material sobre el fenómeno memristivo.
- Desarrollar un modelo matemático que describa a los dispositivos fabricados.

1.3. Hipótesis

El tipo de material con el que se fabriquen los dispositivos, así como los cambios en el área del contacto determinarán la presencia del fenómeno memristivo.

Capítulo 2

Marco teórico

2.1. El memristor teórico de Leon Chua

En la ingeniería eléctrica se trabaja con cuatro variables eléctricas fundamentales: la corriente i , el voltaje v , la carga q y el flujo magnético ϕ . Con estas cuatro variables se tienen seis grados de libertad donde cinco de ellas son independientes. Tres de estas combinaciones conducen a elementos pasivos de dos terminales, que se conocen como resistor R , capacitor C e inductor L . A diferencia de los elementos activos (que generan energía), estos tres elementos solamente son capaces de almacenar o disipar energía. El comportamiento de cada uno se describe por una relación lineal entre dos variables del circuito, así, por ejemplo, el resistor establece una relación entre el voltaje y la corriente; el capacitor entre el voltaje y la carga; y el inductor entre la corriente y el flujo. Estas relaciones se ilustran en la figura 2.1.

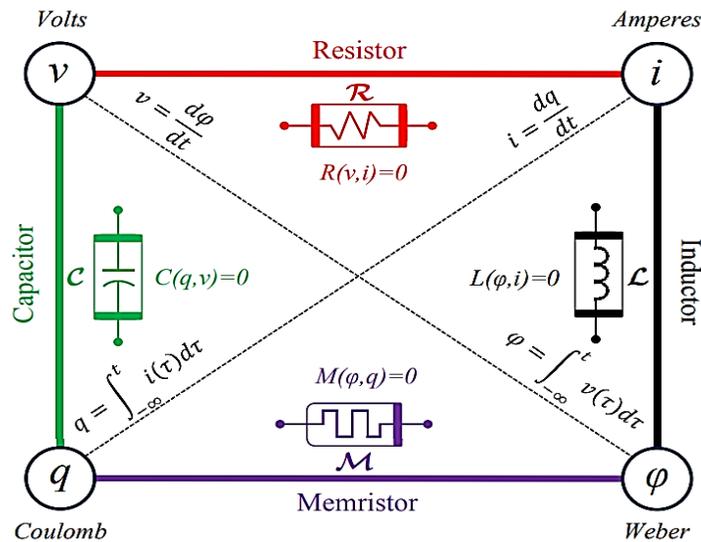


Figura 2.1 Relaciones entre las variables eléctricas y los elementos que las establecen [1].

La interpretación desde el punto de vista electromagnético, con base en el trabajo de Fano [24], que considera campos variantes en el tiempo se pueden tratar mediante un proceso de aproximaciones sucesivas que se desarrollan en el estudio de los campos estáticos. Este método pone en evidencia la relación entre la teoría de campo y la teoría de circuitos.

Para entender el concepto de memristor y cómo funciona, se necesita establecer relaciones entre las variables eléctricas: el voltaje v , la corriente i , la carga eléctrica q y el flujo magnético ϕ , con las cuales se establece un conjunto de seis relaciones:

$$(v, \phi), (i, q), (v, i), (v, q), (i, \phi), (\phi, q) \quad (1)$$

En un inductor, el voltaje es igual a la razón entre la variación del flujo magnético con respecto al tiempo multiplicado por el número de vueltas y de polaridad opuesta. Esta expresión es conocida como la ley de inducción de Faraday:

$$v = -N \frac{d\phi}{dt} [V] \quad (2)$$

En un capacitor, la corriente es igual a la tasa de variación de la carga eléctrica con respecto al tiempo. Esta expresión corresponde a la segunda relación del conjunto anterior, la corriente con la carga eléctrica:

$$i = \frac{dq}{dt} [A] \quad (3)$$

En un resistor, el voltaje es igual a la corriente multiplicada por la resistencia. Esta expresión conocida como la ley de Ohm y resulta en la tercera relación, voltaje con corriente:

$$v = Ri [V] \quad (4)$$

En un capacitor, la carga eléctrica es igual a la capacitancia multiplicada por el voltaje. Esta expresión resulta en la cuarta relación, voltaje con carga:

$$q = Cv [C] \quad (5)$$

En un inductor, la inductancia es igual a menos el producto del número de vueltas multiplicado por el flujo magnético y dividido entre la corriente. Esta expresión resulta en la quinta relación, corriente con flujo:

$$L = -\frac{N\varphi}{i} [H] \quad (6)$$

La sexta combinación, corresponde a la relación entre el flujo magnético y la carga eléctrica y se expresa de esta manera:

$$\varphi = f_M(q) [Wb] \quad (7)$$

Un memristor es una resistencia no lineal, que, a partir de la ley de Ohm, puede representarse como una función de la carga eléctrica del dispositivo:

$$v = R(q)i [V] \quad (8)$$

De donde sabemos que:

$$v = -N \frac{d\varphi}{dt} [V] \dots (2) \quad , \quad i = \frac{dq}{dt} [A] \dots (3)$$

Si se toma N=1 y el flujo magnético con la misma fase que el voltaje, ya que no se trata de un inductor y sustituyendo las expresiones 2 y 3 correspondiente al voltaje y corriente en la ecuación (8):

$$\frac{d\varphi}{dt} = R(q) \frac{dq}{dt} \quad (9)$$

Y al simplificar la diferencial de tiempo llegamos a que:

$$d\varphi = R(q) dq \quad (10)$$

Despejando a R(q) y usando la notación de Leibniz tenemos:

$$R(q) = \frac{d\varphi}{dq} \quad (11)$$

Donde la función $R(q)$ es llamada la memristencia y queda definida como la derivada de la función que relaciona el flujo magnético con la carga eléctrica (7):

$$M(q) = R(q) = \frac{d}{dq} f_M(q) = \frac{d\varphi}{dq} \quad [\Omega] \quad (12)$$

Las unidades de la memristencia $M(q) = R(q)$ son los ohms y cuando la derivada del flujo magnético con respecto a la carga eléctrica es una constante, M no varía y tiene un valor fijo en ohms, en cuyo caso, define que el dispositivo con el que se está trabajando es una resistencia lineal e invariante con la carga eléctrica.

De esta manera, con base en la ecuación (12), que permite representar cualquier dispositivo memristivo, el trabajo que realizó Chua consistió en encontrar la función que relaciona el flujo magnético con la carga eléctrica $\varphi = f_M(q)$. A partir de la gráfica de puntos φ con q , se obtiene la expresión matemática que los relaciona. Después, a partir de la derivada de esta, se obtiene la correspondiente expresión que relaciona el valor de la memristancia con la carga eléctrica $R(q) = M(q)$ y posteriormente se obtiene la gráfica de $v-i$.

La relación entre estas dos variables eléctricas fue lo que llevó a Leon Chua a proponer un cuarto elemento teórico pasivo, llamado memristor, en su artículo “*Memristor – The Missing Circuit Element*” en 1971 [1]. El comportamiento teórico de un memristor da lugar a un bucle de histéresis, que relaciona el voltaje con la corriente, donde el bucle presenta ciertas características fundamentales describiendo así, al cuarto elemento teórico.

2.2. Características fundamentales del memristor

Chua, en el artículo seminal [25], en cual establece algunas propiedades que debe cumplir un memristor, indica que la propiedad más importante es la pasividad del elemento, establecida porque el bucle de histéresis pasa por los cuadrantes I y III del plano $v-i$ y está pellizcado en el origen; por lo que existirán dos valores diferentes de voltaje para cualquier valor de corriente distinto de cero, los cuales

dependerán de la trayectoria del bucle. Chua, en [25], ha considerado a este lazo como la marca distintiva para discernir si un dispositivo es o no un memristor y con base en el comportamiento de su bucle de histéresis si presenta las tres características distintivas.

La primera característica de un memristor es la forma de su bucle de histéresis, que se genera cuando se le suministra una señal periódica a una determinada frecuencia, permite distinguir los dispositivos memristivos de los no memristivos. Esto implica que el bucle de histéresis debe cruzar por el punto $v=0$ y $i=0$ o, como comúnmente se le conoce, “pellizcada en el origen” en el plano $v - i$. Esta característica se mantiene para cualquier amplitud y señal periódica de entrada como se muestra en la figura 2.2. Cuando a un memristor se le aplica una señal periódica bipolar, no senoidal, el lugar en el plano $v - i$ también será un bucle de histéresis pellizcado en el origen. En la figura 2.3 se despliega una simulación del memristor.

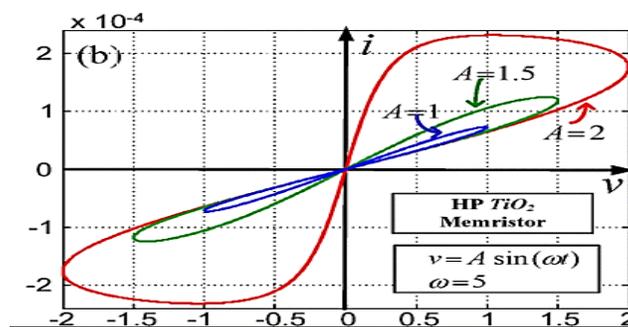


Figura 2.2 Bucle de histéresis de memristor pellizcado en el origen a distintas amplitudes de entrada [25].

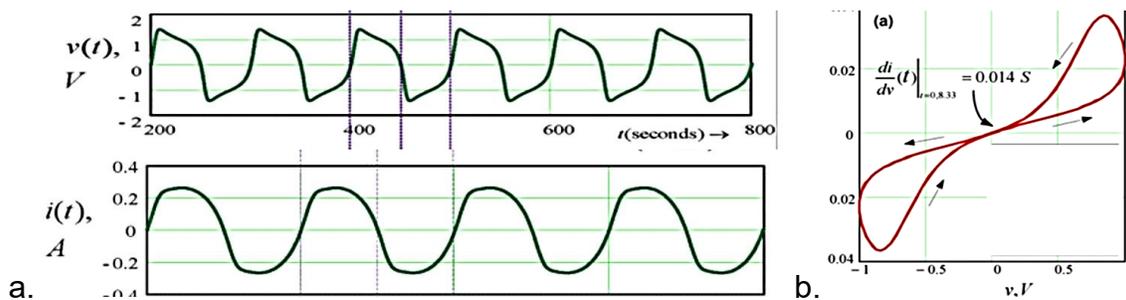


Figura 2.3 Formación del bucle de histéresis a. Señal periódica no senoidal b. Bucle de histéresis pellizcado en el origen [25].

La segunda característica es la dependencia del área del lóbulo de histéresis con respecto a la frecuencia de la señal de entrada periódica. Esta propiedad afirma que debe existir una frecuencia en la señal de entrada, denominada frecuencia característica ω_{mc} , en donde el área del lóbulo del bucle es máxima, y, para frecuencias (ω) tal que $\omega > \omega_{mc}$, el área disminuye paulatinamente con el aumento de la frecuencia. En [26] se establece un método para estimar el área de los lóbulos, el cual muestra que el área (**S**) del bucle de histéresis, está inscrita en el triángulo \overline{OAB} y siempre es igual a dos tercios del área del triángulo \overline{OAB} , es decir, $S = \frac{2}{3} \Delta OAB$ cómo se observa en la figura 2.4.

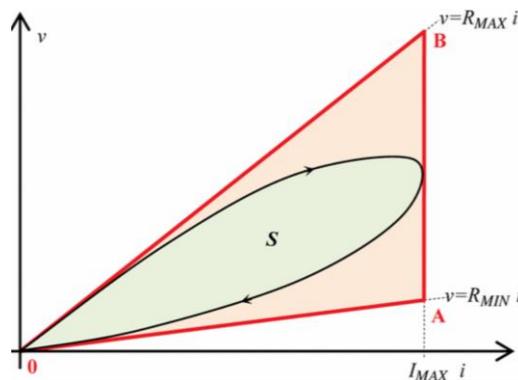


Figura 2.4 Relación del área S con respecto al triángulo \overline{OAB} [22].

La tercera característica establece que el área del bucle de histéresis pellizcado se reduce y degenera en una función biunívoca cuando la frecuencia tiende a infinito como se observa en la figura 2.5. Esta característica del memristor indica que el bucle, para valores altos de la frecuencia de la señal de entrada, se comporta como una función uno a uno, la cual representa en el plano $v - i$ una resistencia. Sin embargo, esta característica podría no ser mostrada experimentalmente, debido al rango de frecuencias finito del generador de señal utilizado, lo cual no permite explorar el fenómeno más allá de la frecuencia máxima de dicho equipo. Por lo tanto, para que se identifique un dispositivo como un memristor, debe ser establecida la frecuencia a partir de la cual su comportamiento sea el de una resistencia lineal.

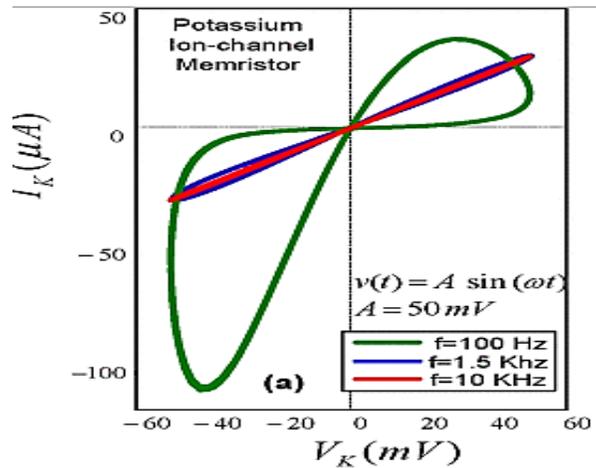


Figura 2.5 Bucle de histéresis pellizado dependiente de la frecuencia.[21].

En [27] se muestra que estas características están presentes en el fenómeno físico denominado conmutación resistiva que se presentó en el capítulo 1 y se basa en que la resistencia sufre cambios en respuesta a un campo eléctrico, donde el nivel lógico alto se puede asignar a una baja resistividad, mientras que una alta resistividad asigna un nivel lógico bajo.

2.3. Estructura de los dispositivos memristivos

Los dispositivos memristivos fabricados hoy en día, son explicados por las características mostradas por L. Chua y el fenómeno de conmutación resistiva (RS), lo cual ha permitido establecer dos tipos de estructuras (tipo planar y tipo capacitor) para la fabricación de los mismos. La estructura tipo planar mostrada en la figura 2.6 (a), está formada por dos electrodos colocados sobre el aislante. Este tipo de estructura es útil si se desea observar cambios estructurales en el material como respuesta a un voltaje [27]. Para las estructuras tipo capacitor se presenta una configuración de dos terminales, como se muestra en la figura 2.6 (b), donde una película delgada de material aislante se intercala entre los electrodos superior e inferior.

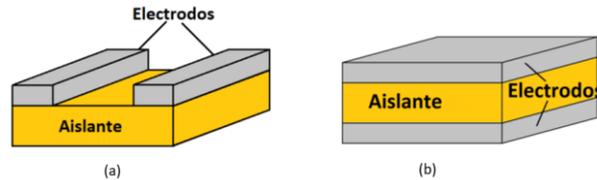


Figura 2.6 Estructura tipo (a) Planar y de (b) Capacitor [27].

En la estructura tipo capacitor se ha observado el fenómeno memristivo al combinar materiales de la siguiente manera: Metal-Aislante-Metal (MIM) y Metal-Aislante-Semiconductor (MIS), en donde la conmutación se realiza mediante campos eléctricos y el material semiconductor puede ser silicio [4]. Estos dispositivos, se caracterizan por presentar dos estados de resistencia distintivos, un estado de alta resistencia (HRS) y un estado de baja resistencia (LRS). Para la fabricación de dispositivos MIM y SIM existen diferentes tipos de técnicas, las cuales se desglosan a continuación y consisten en revestimientos de materiales con el espesor desde unas cuantas micras hasta angstroms.

2.4. Técnicas de depósito para películas delgadas

Las películas delgadas y los revestimientos sobre los materiales tienen una amplia gama de aplicaciones en los avances tecnológicos. El término “película delgada” es utilizado para los revestimientos que se emplean para modificar la superficie de un sustrato y que le otorga propiedades eléctricas. Existe una gran cantidad y variedad de técnicas de deposición [28]. Por esta razón, cada técnica tiene sus ventajas y desventajas, y la elección dependerá de los criterios de selección, la aplicación específica y los recursos disponibles. A continuación, se describen dos de los métodos de depósito más utilizados (ablación láser y pulverización catódica) y sus diferentes configuraciones.

2.4.1. Método de pulverización catódica (*Sputtering*)

La pulverización catódica es un proceso no térmico de evaporación donde los átomos de la superficie de un material son expulsados físicamente por el bombardeo

de partículas energéticas sobre un “blanco” como se muestra en la figura 2.7 (a). Estas partículas usualmente son iones de un gas acelerados desde un plasma, mientras que el material a pulverizar (blanco) puede ser un elemento, una aleación, un material compuesto o una mezcla de varios elementos [29]. En la deposición por pulverización catódica, los átomos del blanco son recondensados en la superficie de un sustrato, formando así un recubrimiento. El esquema de este sistema de deposición se ilustra en la figura 2.7 (b).

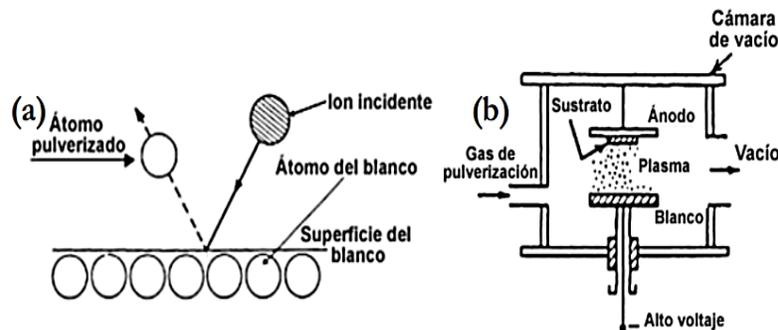


Figura 2.7. Pulverización catódica: (a) Esquema físico [28], (b) Sistema de deposición [29].

Este método tiene varios mecanismos de deposición, los cuales varían de acuerdo al tipo de fuente, cámara y fenómeno. A continuación, se describen algunos.

a) Pulverización por diodo

La pulverización por diodo es la forma más simple de pulverización, en la que se usa una diferencia de potencial entre un cátodo y un ánodo para generar un plasma, el cual es utilizado para pulverizar la superficie del blanco (ubicado en el cátodo). El material es transportado desde el blanco hacia un sustrato (ubicado en el ánodo) formando así un recubrimiento como en la figura 2.8. Se pueden depositar películas de metales puros o aleaciones, usando descargas de gases nobles (típicamente Ar) con blancos metálicos [29].



Figura 2.8 Mecanismos de depósito por pulverización Diodo [29].

b) Pulverización catódica por voltaje de polarización (*Bias*)

Es una variante de la pulverización de diodo en la que los sustratos son bombardeados por iones durante la deposición. Este mecanismo puede hacer que el material sea redirigido para aumentar la unión al sustrato. Esto se hace a partir del bombardeo de iones de baja energía como se observa en la figura 2.9.



Figura 2.9 Mecanismos de depósito por pulverización catódica por voltaje de polarización [29].

c) Pulverización por haz de iones (*Sputtering ion-beam*)

En este tipo de pulverización catódica se utiliza un cañón de iones para desprender el material de los blancos como se observa en la figura 2.10. Este tipo de pulverización es especialmente útil para controlar el área de deposición de los

recubrimientos, pues permite de manera puntual depositar el material deseado, además, no entra en contacto con los elementos del plasma, lo que permite obtener una mayor pureza en los recubrimientos [29].



Figura 2.10 Mecanismos de depósito por pulverización por haz de iones [29].

Existen dos tipos de fuentes para la generación de plasma en la pulverización catódica. Estas dependen principalmente del tipo de blanco con el que se está trabajando, por lo que se tendrán dos tipos de configuraciones: DC y RF con o sin magnetrón.

d) Pulverización por corriente directa

Esta técnica utiliza una fuente de corriente directa (DC por sus siglas en inglés) para la generación del plasma en la que se produce una diferencia de potencial entre un electrodo denominado cátodo (donde está situado el blanco) y otro denominado ánodo (donde está situado el sustrato), el cual la mayoría de las veces está bajo un potencial a tierra como en la figura 2.11. Para establecer una descarga en el argón se necesita que la presión del gas sea mayor de 10 mTorr logrando una región de plasma de aproximadamente 1 cm de longitud. El límite de presión para realizar deposición es de 100 mTorr, a presiones mayores el material pulverizado es devuelto y dispersado hacia el electrodo, impidiendo la deposición. El cátodo (blanco) en la descarga de diodos DC debe ser un conductor eléctrico puesto que un material aislante produce el fenómeno del “ánodo desaparecido”, en el que se

carga la superficie del blanco evitando la pulverización de la misma y “desapareciendo” el ánodo. Este fenómeno también ocurre cuando el blanco es inicialmente un conductor, pero desarrolla una capa no conductora, debido a reacciones con los gases en el plasma, lo cual produce arcos eléctricos y disminuye la velocidad de pulverización. Una ventaja de la pulverización por DC es que el plasma puede establecerse uniformemente sobre un área grande alrededor del blanco, lo que produce unas altas velocidades de pulverización [29].

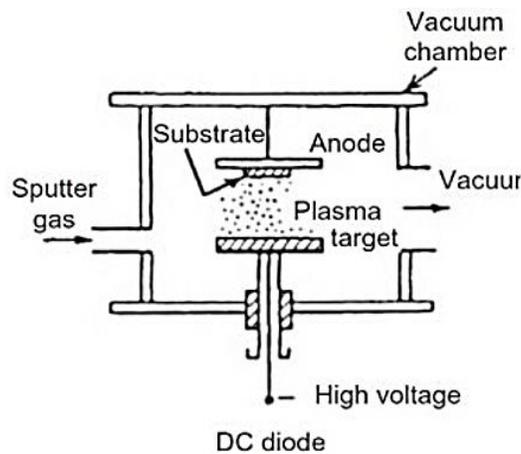


Figura 2.11 Esquema de pulverización con fuente DC [29].

e) Pulverización por radiofrecuencia

La pulverización catódica por radiofrecuencia (RF) ocurre a frecuencias superiores a 50 kHz. En ésta, los iones no alcanzan suficiente movilidad como para establecer una descarga similar a la pulverización DC y los electrones tienen suficiente energía como para causar colisiones ionizantes en el espacio entre los electrodos, lo que produce el plasma en el espacio entre los electrodos. Una de las mayores ventajas de usar pulverización RF es que se pueden utilizar blancos no conductores, pues se aplica un potencial oscilante en el blanco, lo que hace que en cada medio ciclo se puedan acelerar los iones del plasma hacia la superficie con suficiente energía como para producir la pulverización catódica. En el otro medio ciclo, los electrones del plasma alcanzan la superficie impidiendo cualquier tipo de acumulación de carga.

Las frecuencias RF usadas para la deposición por pulverización están en el rango de 0.5 y 30 MHz siendo 13.56 MHz la frecuencia más usada comercialmente. Una de las mayores desventajas de la pulverización catódica de materiales semiconductores o aislantes es que la mayoría de estos materiales tienen baja conductividad térmica, grandes coeficientes de expansión térmica y son usualmente materiales frágiles. Este tipo de propiedades son indeseables en un proceso como la pulverización por radiofrecuencia, donde la mayoría de la energía de bombardeo produce calor y se generan grandes gradientes de temperatura en el blanco, lo que puede producir su fractura [30].

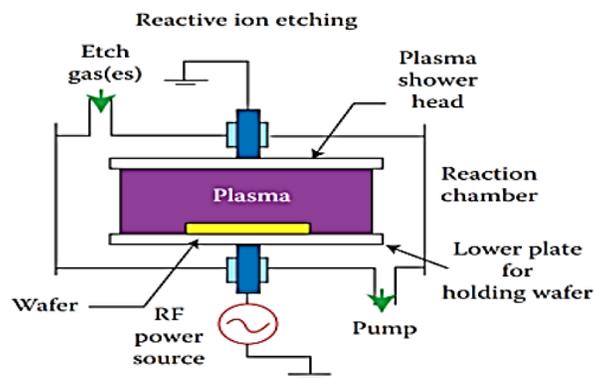


Figura 2.12 Esquema de pulverización RF [30].

f) Pulverización catódica con magnetrón

Una de las configuraciones de pulverización catódica más usadas es la pulverización con magnetrón, que puede tener fuente en DC y RF. En esta pulverización se aplica un campo magnético cerca al blanco para concentrar los electrones de la cámara de pulverización en dicha región y con el alto flujo de electrones se genera un plasma de alta densidad desde el cual se puedan extraer los iones que realizan posteriormente la pulverización del blanco, incrementando así las velocidades de deposición y de pulverización.

La pulverización catódica con magnetrón es un método bastante exitoso en la producción de películas de alta calidad y pureza a una velocidad de deposición

razonable, por lo que su uso comercial ha sido ampliamente extendido desde su desarrollo a mediados de la década de 1970 [30]. Gracias al campo magnético, los electrones usados para crear el plasma no bombardean los sustratos, sino que quedan atrapados en trayectorias cicloidales cerca al blanco como se observa en la figura 2.13, de este modo no hay daño por radiación y temperatura en los sustratos, lo que permite la utilización de sustratos que son sensibles a la temperatura, como los plásticos, con mínimos efectos adversos.

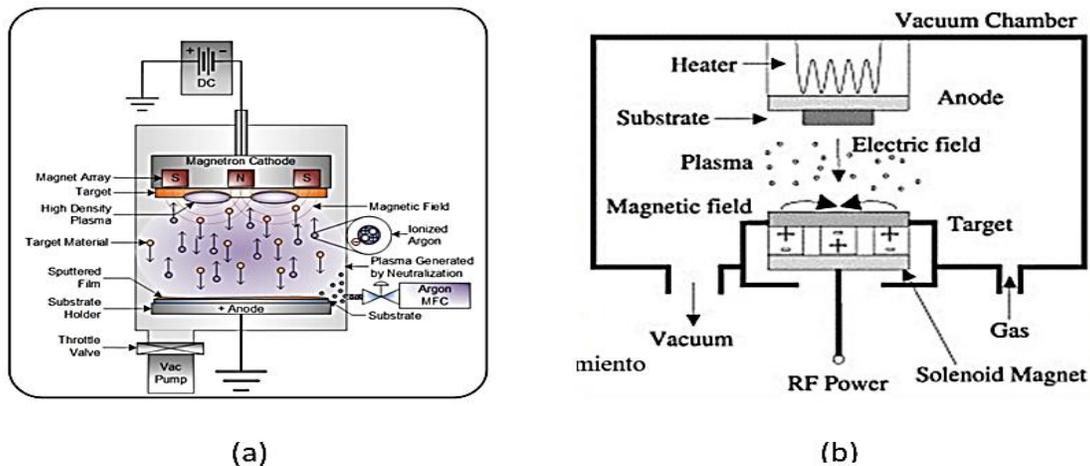


Figura 2.13 Sistema de deposición por pulverización con magnetron (a) fuente DC (b) fuente RF [29][30].

2.4.2. Método de ablación láser (PLD)

La deposición por láser pulsado (PLD) es una técnica de deposición física en fase de vapor (PVD), en la que se utiliza un láser pulsado de alta potencia para generar vapores a partir de un objetivo sólido, seguido de la condensación de los vapores sobre los sustratos [31]. Como se muestra en la figura. 2.14, un sistema PLD consta de un láser pulsado, una cámara de vacío con un soporte de objetivo giratorio y un soporte de sustrato con un calentador.

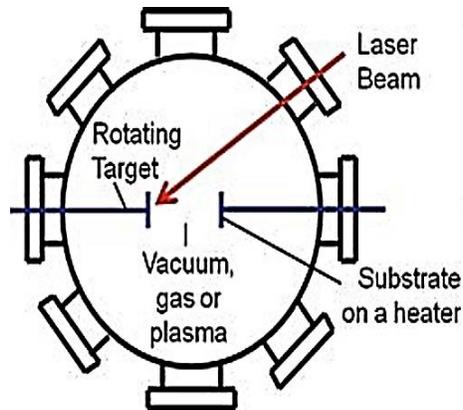


Figura 2.14 Esquema de un sistema PLD operado en cámara de vacío o con plasma auxiliar [31].

El PLD se puede realizar al vacío a varias temperaturas del sustrato. Durante la deposición de la película, los pulsos de láser se enfocan en la superficie del objetivo sólido a través de una ventana de la cámara usando una lente delgada. Esto genera un punto láser con una irradiancia alta (I , potencia por unidad de área) y un campo eléctrico local, donde $I = \frac{1}{2}\epsilon_0 c E_0^2$ [32]. Aquí, E_0 es la amplitud del campo eléctrico del láser, c es la velocidad de la luz en el vacío y ϵ_0 es la permitividad del vacío. El campo eléctrico local es suficiente para provocar la ruptura del enlace atómico y la ruptura dieléctrica del material objetivo para iniciar la evaporización. Este vapor absorbe una parte del pulso láser y el campo eléctrico del pulso acelera los iones y electrones dentro del vapor, generando un calentamiento rápido y forma un plasma. La absorción del pulso láser provoca una expansión direccional del plasma perpendicular a la superficie del objetivo. Este vapor en expansión se llama “pluma” y se propaga hacia el sustrato colocado varios centímetros frente al objetivo (figura 2.15).

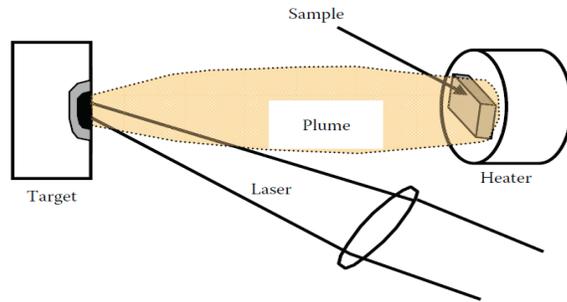


Figura 2.15 Partes principales de un sistema PLD [31].

El PLD se puede realizar al vacío o en un ambiente de gas a baja presión. Cuando se realiza bajo un ambiente de gas reactivo (típicamente oxígeno o nitrógeno), la técnica se denomina PLD reactiva. En este caso, la velocidad de la pluma en expansión forma ondas de choque y provoca una reacción química entre el vapor objetivo y las moléculas de gas. Cabe resaltar que el PLD también se puede modificar en varias configuraciones. Por ejemplo, se puede aplicar plasma para mejorar la interacción de los vapores con el gas ambiente y la técnica se denomina PLD mejorada o asistida por plasma y en ocasiones, se irradia un haz de iones auxiliar sobre la superficie de los sustratos durante la deposición de la película delgada como se muestra en la figura 2.16, la técnica se denomina PLD asistida por haz de iones.

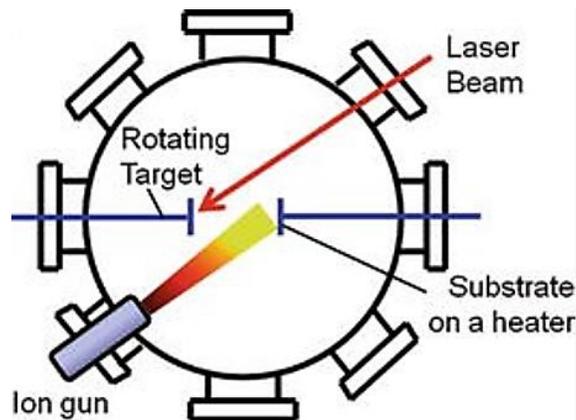


Figura 2.16 Esquema de un sistema PLD operado con un haz de iones auxiliares [31].

De hecho, el mecanismo de ablación con láser y la calidad de las muestras depositadas por PLD dependen en gran medida de la longitud de onda y la energía del láser pulsado. Esto puede entenderse por la absorción de la luz por el plasma cuando el índice de refracción del plasma, $n(\omega)$, se vuelve complejo. Según la relación $n^2(\omega) = 1 - [\omega_p/\omega]^2$, $n(\omega)$ será una función compleja cuando $\omega_p > \omega$ [32]. Esto significa que una longitud de onda láser más corta ($>\omega$), reduce las posibilidades de dicho efecto de calentamiento del plasma. Sin embargo, también se debe considerar que la frecuencia del plasma del láser, $\omega_p = [N e^2 m_e \epsilon_0]^{1/2}$, donde m_e es la masa del electrón y N es el número de electrones. En este caso, para evitar el calentamiento del plasma, se debe minimizar N manteniendo baja la energía o la irradiancia del láser.

En particular, el método de ablación laser se utiliza cuando otras técnicas de depósito no han logrado realizar una adecuada deposición, por esta razón se ha utilizado este método para depósitos de compuestos orgánicos, metálicos, híbridos, biomateriales, polímeros y para sintetizar nanotubos, nanopolvos y materiales piezoeléctricos [33].

Capítulo 3

Diseño y fabricación

En este capítulo se muestra el tipo de estructura que fue utilizada para la fabricación de los dispositivos, así como el tipo de materiales y las técnicas utilizadas para los depósitos, se da a conocer el estudio sobre la homogeneidad en distintas zonas de los depósitos; conociendo de esta manera sus porcentajes sobre el sustrato; se muestran las áreas y formas de los electrodos utilizados; por último, se dan a conocer los esquemas de los circuitos eléctricos utilizados para la caracterización eléctrica tanto en corriente directa como en alterna.

3.1. Diseño conceptual

El diseño conceptual se basó en la combinación de los trabajos realizados por [3] y [14]. La estructura utilizada en la fabricación de los dispositivos fue análoga a la desarrollada por HP (figura 1.1), la cual consiste en una estructura MIM en tres capas nanométricas. A diferencia de HP, en los dispositivos se utilizó una estructura tipo MIS, constituida de una capa de material semiconductor y un depósito nanométrico de materiales aislantes. Los cambios en la estructura fueron seleccionados para determinar si también con esa configuración se presentaba el fenómeno memristivo.

3.2. Estructura del dispositivo

La estructura utilizada en los dispositivos fue de tipo capacitor y está conformada de dos materiales: un sustrato semiconductor y una película delgada por depósito. El material semiconductor es una oblea de silicio tipo P, de diámetro 50 mm, espesor de 300um y resistividad de 10-30 [ohms cm] (ver figura 3.1.).

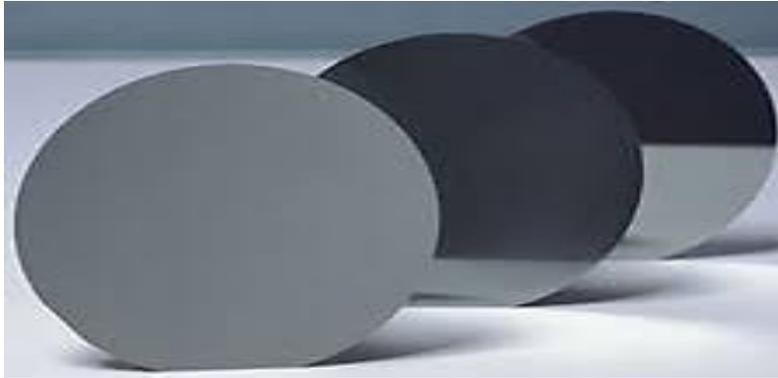


Figura 3.1 Obleas de Silicio.

Los materiales aislantes depositados fueron: el óxido de zinc (ZnO), como material oxidometálico [15], y una cerámica piezoeléctrica [16] de niobato de potasio y sodio ($K_{1-x}Na_xNbO_3$, denominado KNN). Cada uno de estos depósitos se realizaron mediante dos técnicas. En el caso del depósito de ZnO se utilizó la pulverización catódica y para el KNN se utilizó PLD. Para la realización de las películas delgadas solamente se consideró que tuvieran un espesor nanométrico para poder observar el fenómeno memristivo, en este caso el fenómeno pudo ser observado con películas de 155nm para ZnO y 145nm para KNN. Las dimensiones finales de los dispositivos fueron 50 mm de diámetro, 300 μ m del espesor del material semiconductor (oblea de silicio tipo P) y 155 o 145 nm de la película depositada (ver figura 3.2).

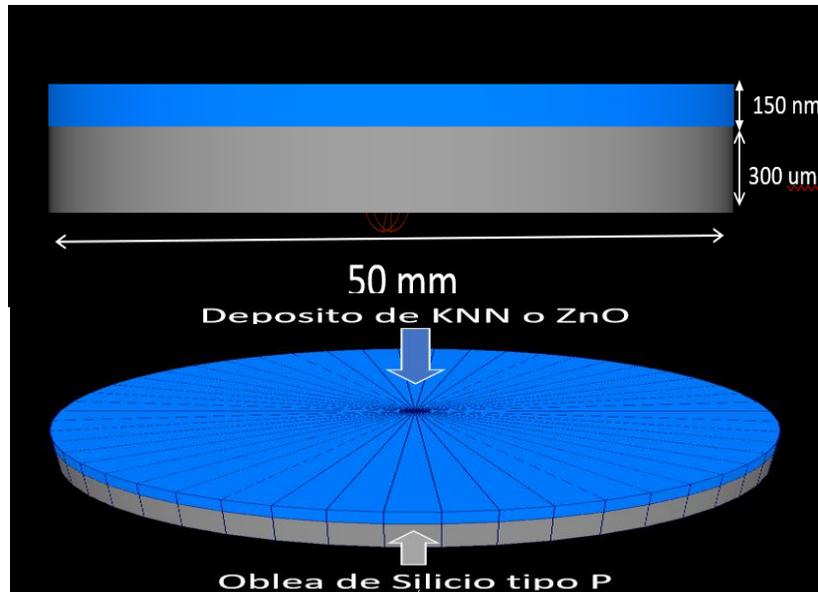


Figura 3.2 Estructura de los dispositivos fabricados.

3.3. Depósito de Óxido de Zinc (ZnO)

El óxido de zinc es un óxido metálico que tiene una brecha de 3.37 eV y es considerado un material tipo N (o negativo), es decir, que presenta adición de impurezas (dopaje) para modular sus propiedades eléctricas. El ZnO es un material considerado para el depósito por dos razones: 1) el material tiene propiedades aislantes y 2) su amplio intervalo de energía donde no existen estados electrónicos (*bandgap* o brecha de banda).

Las deposiciones de ZnO se realizaron mediante el método de pulverización catódica con magnetrón, utilizando un blanco de óxido de zinc (pureza del 99.9%, diámetro de 2 pulgadas), una potencia de radiofrecuencia (RF, 13.56 MHz) de 150 W, una presión de argón de 0,67 Pa y un tiempo de deposición de 10 minutos, teniendo un espesor de 155 nm en el perfilómetro óptico Zygo NexView.

3.4. Depósito de KNN

La fabricación de la película KNN se realizó por el método de PLD. Se utilizó un objetivo de KNN en una atmósfera de argón con una presión de 0.67 Pa y un láser

Ekspla NL300 Nd-YAG que se configuró con una energía de pulso de 230 mJ, una longitud de onda de 355 nm. A los depósitos se lograron al disparar 12,000 pulsos al blanco, para alcanzar un espesor de 145 nm, este último medido con el perfilómetro óptico Zygo NexView.

3.5. Estudios de la homogeneidad en los depósitos

Dado que las técnicas de depósito de los materiales son distintas, se realiza un estudio que indica si la superficie del depósito es homogénea o no. Esto es importante para determinar si el fenómeno memristivo es afectado por el contacto entre la superficie del depósito y el área de contacto de los electrodos.

Los estudios de la superficie de los depósitos fueron realizados para conocer la homogeneidad de la superficie del depósito de ZnO y el KNN. Esto se realizó para tener fidelidad en las mediciones de las áreas de contacto entre los dispositivos y los electrodos, ya que son propiedades importantes en la caracterización eléctrica.

En la figura 3.3 se muestran las imágenes de las superficies de los depósitos tomadas con un microscopio electrónico del USAII FQ. En ella se puede observar que el depósito de ZnO es más homogéneo que el de KNN ya que en este último se pueden observar menor uniformidad del material depositado.

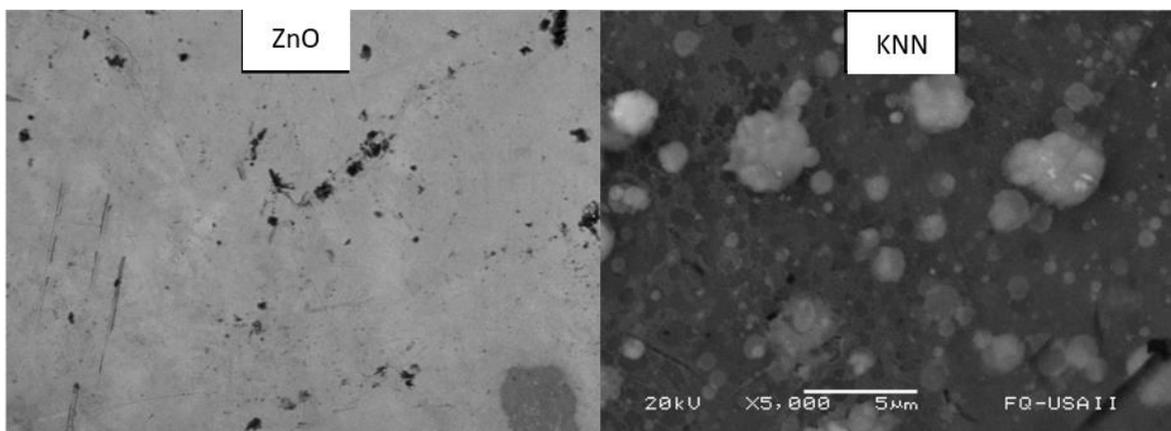


Figura 3.3 Imágenes de las superficies de los depósitos de ZnO y KNN adquiridas con microscopio electrónico.

Estas observaciones son corroboradas con difractogramas, así como con la variación en los porcentajes de los elementos, es decir, si el material se depositó en la misma proporción por toda la superficie. Al analizar diferentes zonas de los dispositivos fabricados se observó que la variación en los porcentajes de los elementos fue menor en ZnO (figura 3.4), indicando que es más homogéneo, a diferencia del KNN en el que los porcentajes de variación de los elementos fue mayor (figura 3.5).

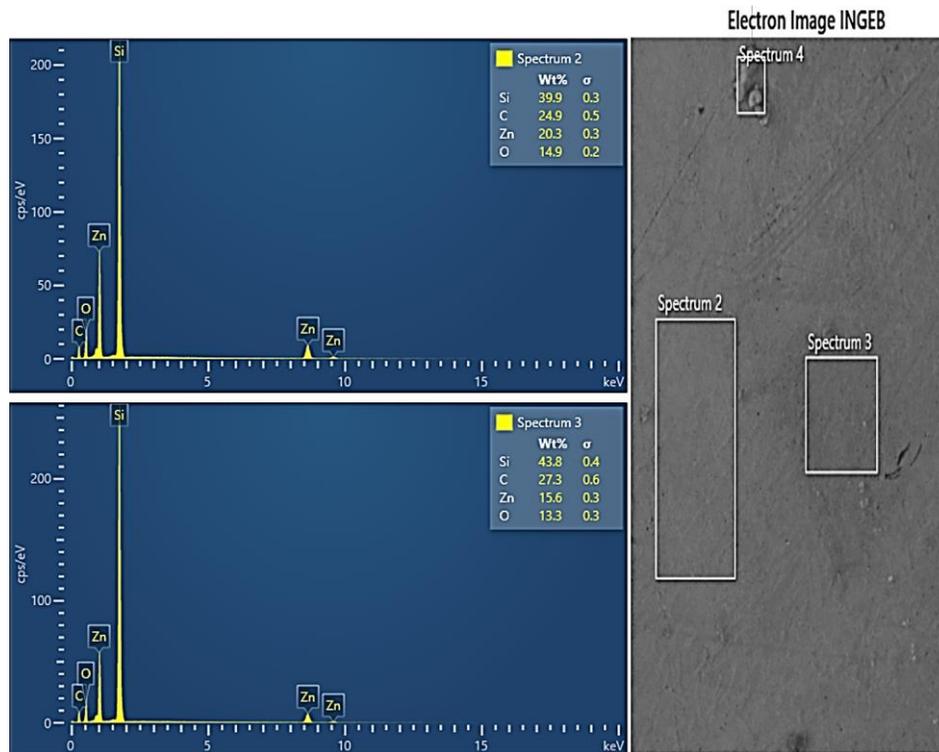


Figura 3.4 Difractogramas del depósito de ZnO.

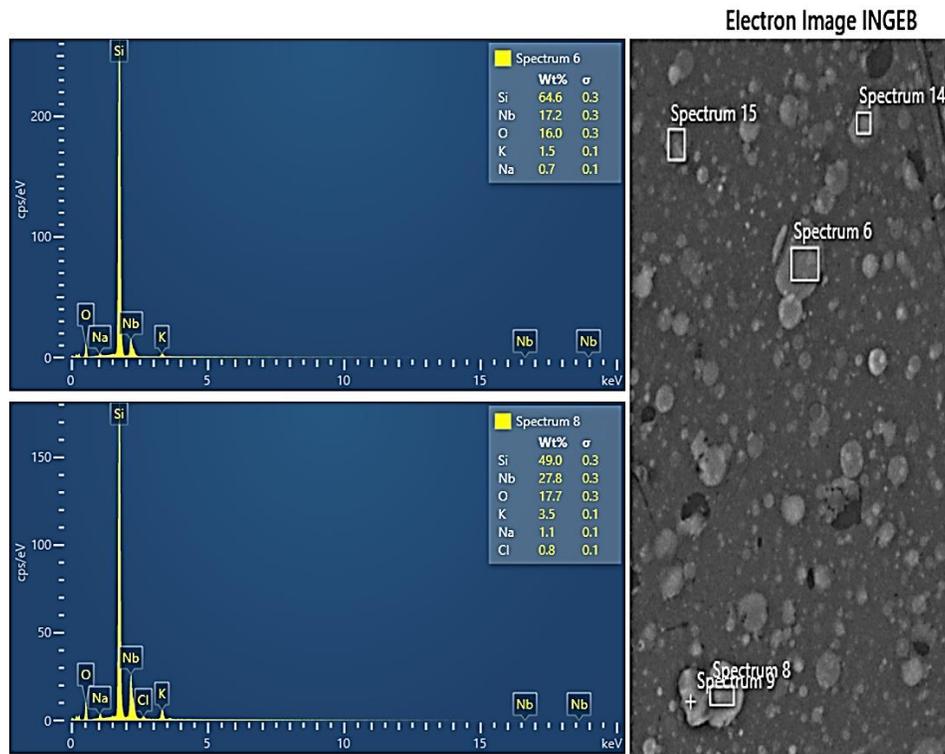


Figura 3.5 Difractogramas del depósito KNN.

3.6. Electrodo y áreas de contacto

La interacción entre los dispositivos fabricados y una fuente se da a través de electrodos de cobre (Cu) en dos formas geométricas: cilíndrica y de prisma rectangular (figura 3.6). Cabe resaltar que el área de los electrodos determina el área de contacto del dispositivo, razón por la cual se aumentó gradualmente el área de contacto para cada tipo de electrodo (tabla 3.1)

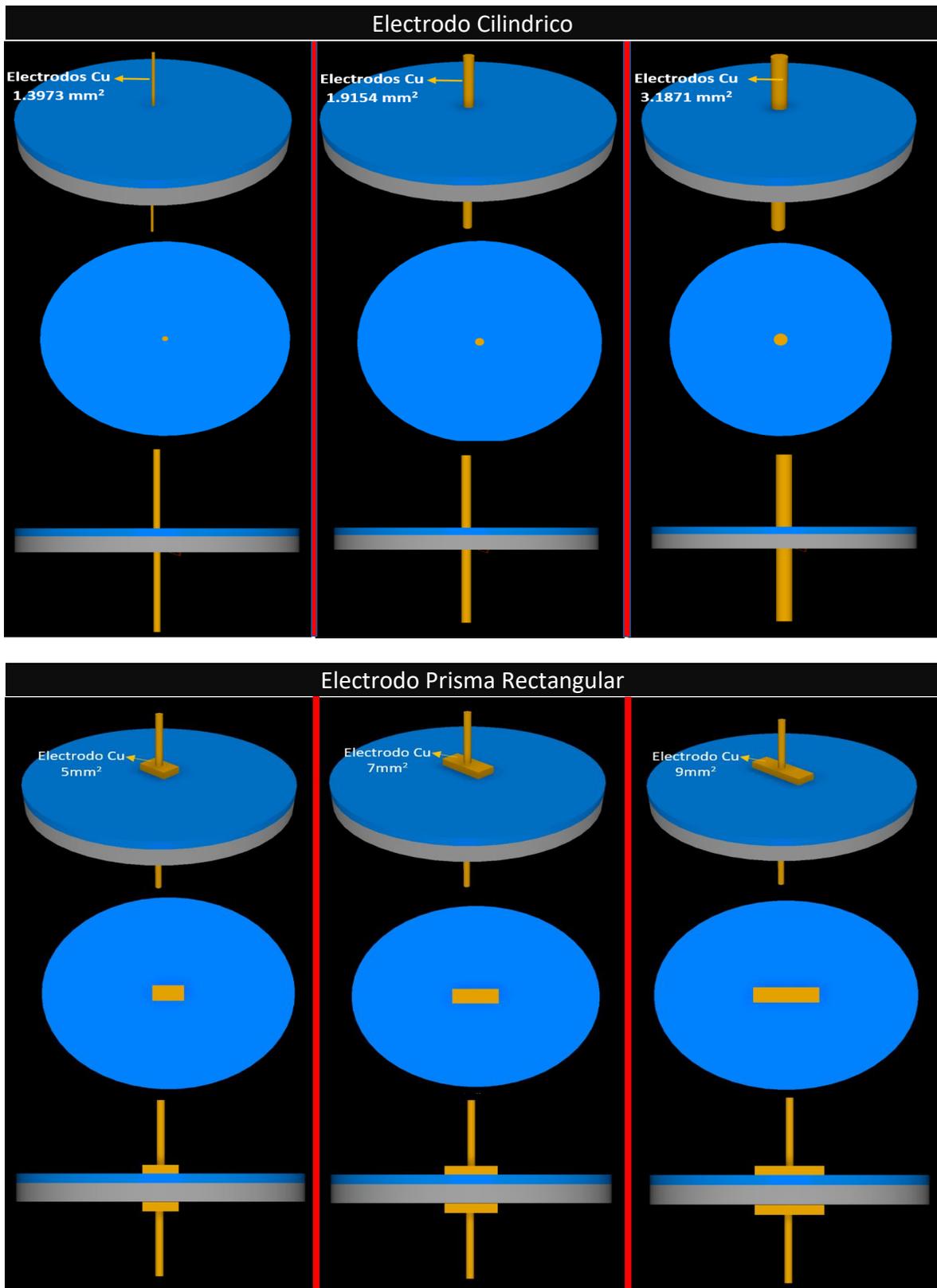


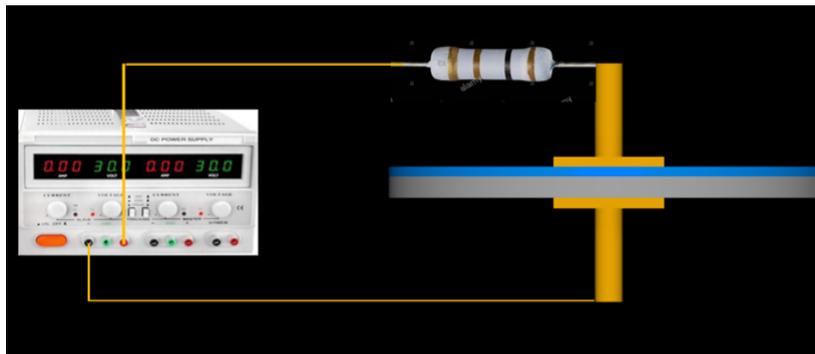
Figura 3.6 Formas de conexiones de electrodos y dispositivo.

Forma del electrodo	Área del electrodo mm ²
Circular	1.3973
Circular	1.6799
Circular	1.9154
Circular	2.4649
Circular	3.1871
Rectangular	5
Rectangular	6
Rectangular	7
Rectangular	8
Rectangular	9

Tabla 3.1 Geometrías y áreas de los electrodos.

3.7. Circuitos eléctricos para la caracterización en corriente directa (DC)

El circuito eléctrico mostrado en figura 3.7, se usa para caracterizar en corriente directa (DC) el comportamiento de la conmutación del dispositivo (voltaje y corriente de encendido). El circuito eléctrico en DC consiste en una fuente de corriente directa (DC), una resistencia de protección que permite limitar la corriente que circula en el dispositivo al momento de conmutar, un amperímetro conectado en serie a la resistencia de protección, un dispositivo fabricado y un voltímetro que mide los voltajes de activación de nuestros dispositivos.



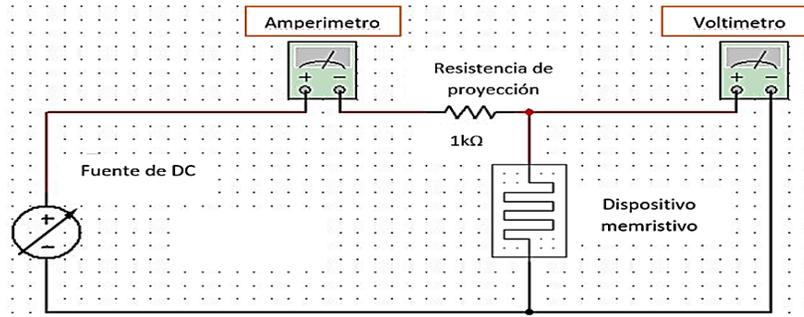


Figura 3.7 Conexiones y diagrama eléctrico para la caracterización en DC.

3.7.1. Circuitos eléctricos en serie y paralelo para la caracterización en DC

Se realizaron dos circuitos eléctricos en serie (figura 3.8) y paralelo (figura 3.9) para observar si los dispositivos fabricados presentan cambios en los valores de conmutación con respecto al circuito donde el dispositivo está individualmente (figura 3.7). Estas configuraciones están constituidas por dos dispositivos consecutivos del mismo material, ya sea con depósito de ZnO o KNN.

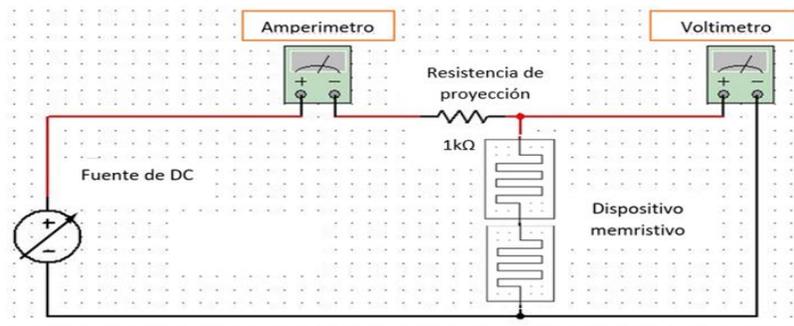


Figura 3.8 Conexiones y diagrama eléctrico del circuito en serie para la caracterización en DC.

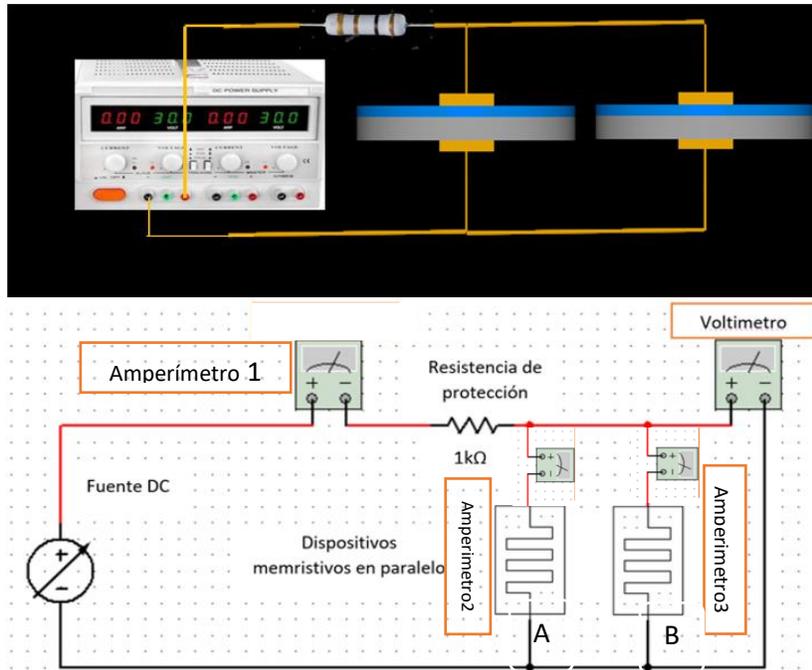


Figura 3.9 Conexiones y diagrama eléctrico del circuito en paralelo para la caracterización en DC.

3.8. Circuito eléctrico para la caracterización en corriente alterna (AC)

Para observar la curva de histéresis y determinar si el dispositivo presentaba las huellas memristivas necesarias para considerarlo un memristor se usó el circuito en AC mostrado en la figura 3.10. Este circuito está constituido de una fuente de corriente alterna (generador de funciones), una resistencia de protección, un dispositivo fabricado y un osciloscopio de dos canales, uno conectado a la salida del generador de funciones (voltaje) y el otro conectado al dispositivo fabricado (corriente).

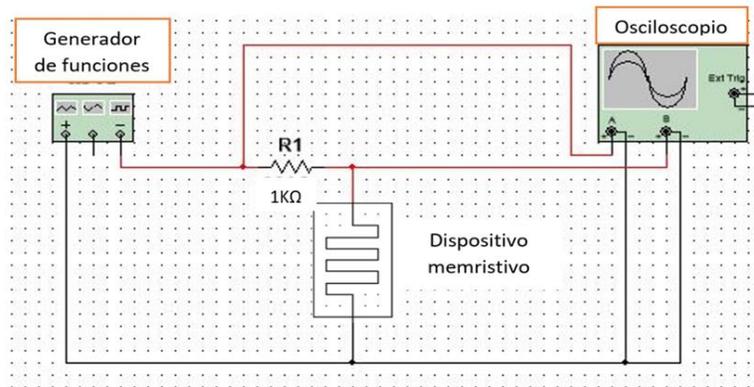
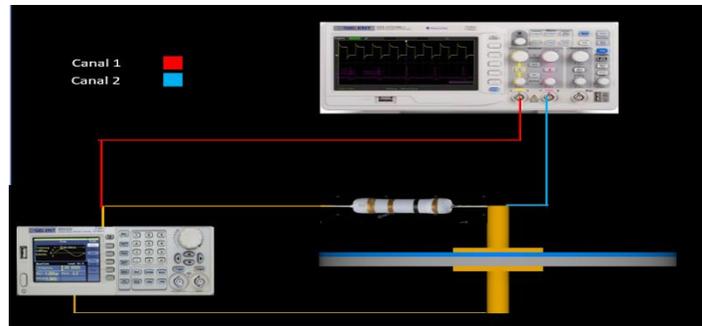


Figura 3.10 Conexiones del circuito para la caracterización en AC.

Capítulo 4

Pruebas y análisis de datos

En este capítulo se muestra la caracterización eléctrica de los dispositivos con KNN y ZnO para corriente directa y alterna usando los circuitos y dispositivos fabricados en el capítulo 3, adquiriendo así los voltajes y corrientes de conmutación con respecto al área de contacto. Además, se analizan las gráficas de voltaje vs. corriente, para observar si los dispositivos presentan las tres características del fenómeno memristivo. Se obtiene la curva flujo magnético contra carga eléctrica (φ, q) con el fin de encontrar su función de memristencia.

4.1. Caracterización eléctrica en DC de los dispositivos fabricados

Para la caracterización eléctrica en DC de los dispositivos fabricados, fueron utilizados los circuitos mostrados en 3.6 del capítulo 3 y la tabla 4.1 las cuales contienen las geometrías y áreas de contacto de los electrodos. Esto se realizó con el fin de conocer dos puntos importantes: tener una referencia de los voltajes de conmutación de los dispositivos y para observar si el área de contacto es un parámetro importante en la presencia del fenómeno memristivo.

Áreas de contacto entre los electrodos y depósitos (KNN y ZnO)	
Circulares (mm ²)	Rectangulares (mm ²)
1.3973	5
1.6799	6
1.9154	7
2.4649	8
3.1871	9

Tabla 4.1 Geometrías y áreas de contacto entre electrodos y dispositivos KNN y ZnO.

Las pruebas eléctricas se dividen en tres: caracterización con un solo dispositivo, con dos dispositivos en serie y con dos dispositivos en paralelo, cabe aclarar que en el caso de circuitos serie y paralelo fueron realizados con dos dispositivos con el mismo depósito.

4.1.1. Caracterización en DC y áreas de contacto

Estas pruebas fueron realizadas con cada uno de los dispositivos fabricados (KNN y ZnO) y el circuito mostrado en la figura 3.8 capítulo 3, donde para la obtención de los voltajes y corrientes de conmutación se aumentó progresivamente las áreas de los electrodos, teniendo así distintos voltajes y corrientes de encendido en los dispositivos, esto se observa en la tabla 4.2, donde se muestra que, al momento de aumentar el área de contacto en ambos dispositivos, los voltajes de conmutación disminuyeron.

Material	Área (mm ²)	Voltaje (V)	Corriente (A)
KNN	1.3973	12	0.012
KNN	1.6799	11.3	0.0113
KNN	1.9154	10.4	0.0104
KNN	2.4649	10.2	0.0102
KNN	3.1871	10.01	0.01
KNN	5	7.9	0.0079
KNN	6	7.5	0.0075
KNN	7	7.4	0.0074
KNN	8	7.39	0.0073
KNN	9	7.39	0.0073
ZnO	1.3973	1.3	0.0013
ZnO	1.6799	1.1	0.0011
ZnO	1.9154	1	0.001
ZnO	2.4649	1	0.001
ZnO	3.1871	1	0.001
ZnO	5	0.73	0.0007
ZnO	6	0.73	0.0007
ZnO	7	0.71	0.0007
ZnO	8	0.70	0.0007
ZnO	9	0.68	0.0006

Tabla 4.2 Voltajes y corrientes de conmutación con respecto al área de contacto de los electrodos.

Con los datos de la tabla anterior se graficaron los voltajes de conmutación con respecto a las áreas de contacto (ver figura 4.1), para observar con mayor facilidad que cuando aumenta el área de los electrodos, el voltaje de encendido en cada uno de los dispositivos disminuye, aunque cabe mencionar que los voltajes de conmutación son menores en los dispositivos con depósito de ZnO en comparación con el de KNN, mostrando áreas en las cuales el voltaje de conmutación es menor a 0.8 V en el caso del ZnO y 7.4V para el KNN.

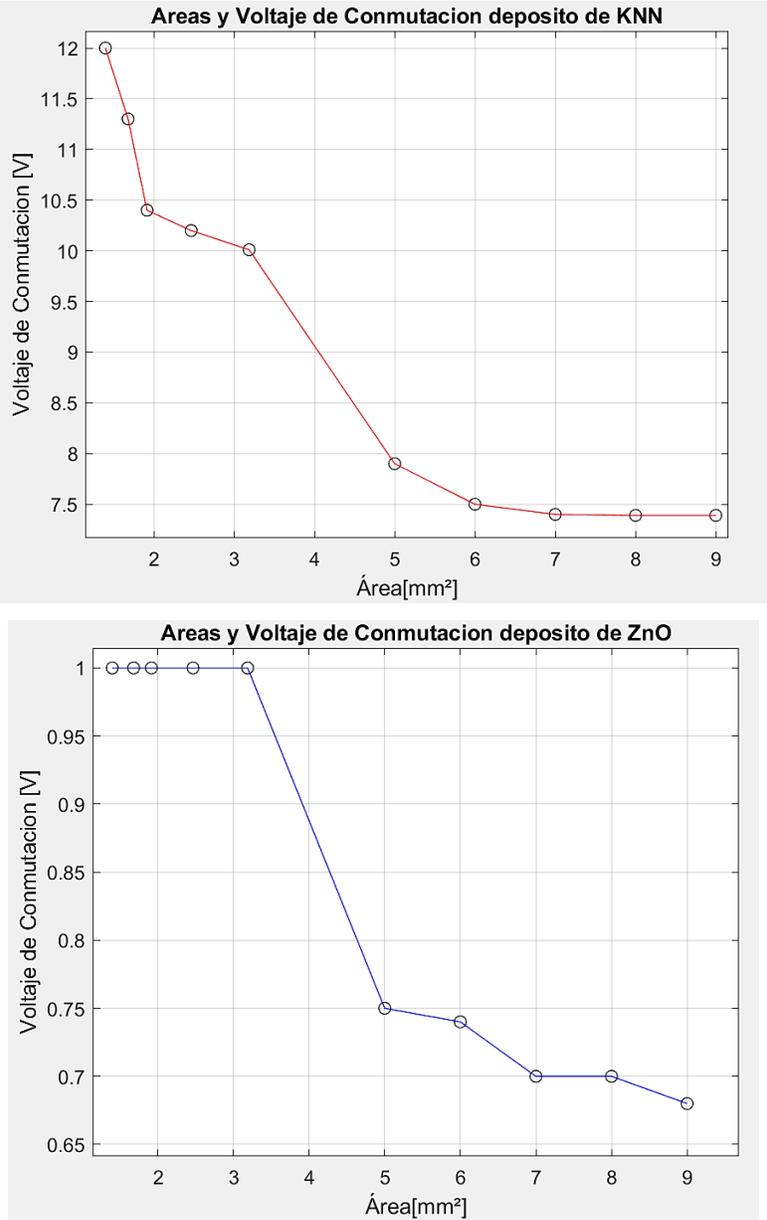


Figura 4.1 Voltajes de conmutación con respecto al área de contacto de los electrodos.

Las curvas características $v - i$ en DC de los dispositivos fueron realizadas con respecto al voltaje y corriente de encendido mínimos obtenidas a un área de 9mm^2 ver figura 4.2, teniendo así la primera caracterización eléctrica de nuestros dispositivos en DC.

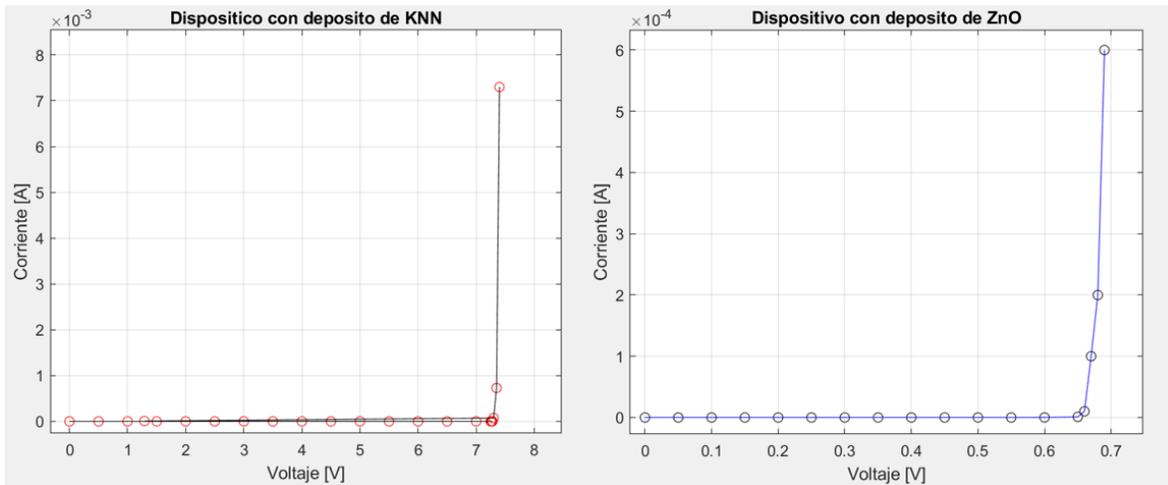


Figura 4.2 Curvas características $v - i$ en DC de dispositivos con KNN y ZnO, con áreas de contacto de 9mm^2 .

Con las gráficas anteriores se afirma que los dispositivos fabricados conmutan, de modo que se realizó la caracterización eléctrica al conectar dos dispositivos con el mismo depósito consecutivamente, para observar si los voltajes y corrientes de conmutación presentan cambios en comparación con los dispositivos individuales.

4.1.2. Caracterización en DC de dispositivos de KNN y ZnO en circuitos serie y paralelo

Para el análisis de los dispositivos conectados consecutivamente se utilizaron los circuitos mostrados en la figura 3.9 y 3.10 del capítulo 3, de modo que se buscaron los voltajes de conmutación al conectar dos dispositivos con el mismo depósito, para cada una de las configuraciones (serie y paralelo). En el caso de los dos dispositivos de KNN y ZnO en serie se analizó con respecto a cada una de las áreas de contacto mostradas anteriormente, por lo que se obtuvo que el voltaje de conmutación era la suma de los voltajes de conmutación individuales, tabla 4.3 del apéndice A.

Comparando los voltajes de conmutación de la tabla 4.3 del apéndice A, se observa que el voltaje de conmutación en circuitos en serie es la suma de los voltajes de conmutación individuales en los dispositivos, a un área de contacto específica. En la figura 4.3 se pueden comparar las curvas $v-i$ de los dispositivos de KNN y ZnO, individualmente y en circuito serie con un área de contacto de 9 mm^2 , mostrando así que el voltaje de conmutación es mayor para el circuito serie.

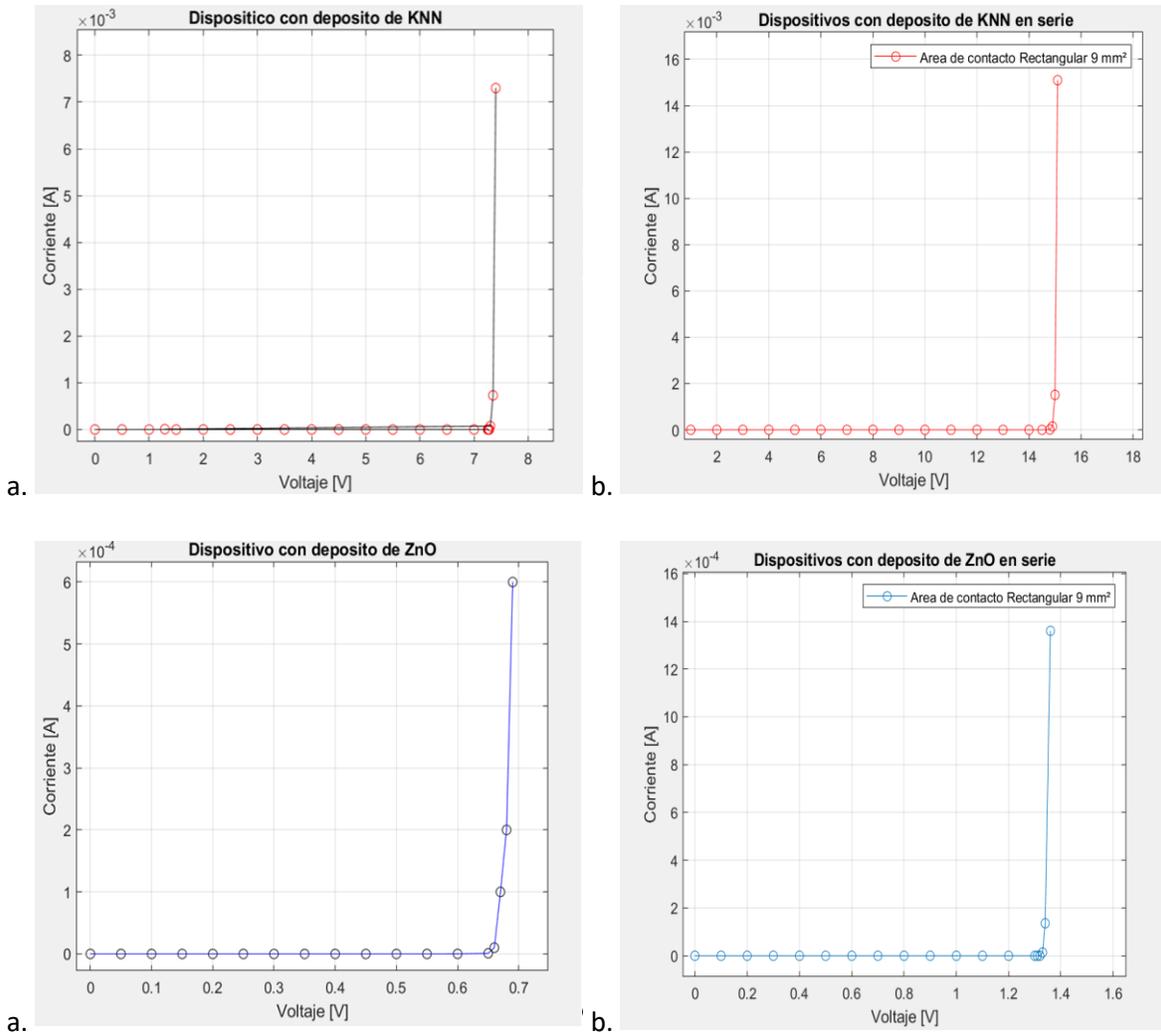


Figura 4.3 Curvas características $v - i$ de los (a) dispositivos individuales y (b) circuito serie, con áreas de contacto de 9 mm^2 .

Para los circuitos en paralelo se utilizaron tres amperímetros los cuales se conectan como se indica en la figura 3.10 del capítulo 3 y se observó que para el caso de los dispositivos con KNN con un área de contacto de 9 mm^2 , de los tres amperímetros usados, solo uno

marco cero de modo que no circule corriente en ese dispositivo (ver figura 4.4 (a)), dando como resultado un voltaje de conmutación similar en comparación cuando se conecta un solo dispositivo, lo que muestra que solo el dispositivo A conmutó mientras que el dispositivo B no logró alcanzar el voltaje de conmutación necesario para activarlo, esto paso para cada una de las áreas mostradas anteriormente (ver tabla 4.4) , de modo que los voltajes de conmutación del dispositivo KNN A son idénticos que, cuando el dispositivo se encuentra individualmente.

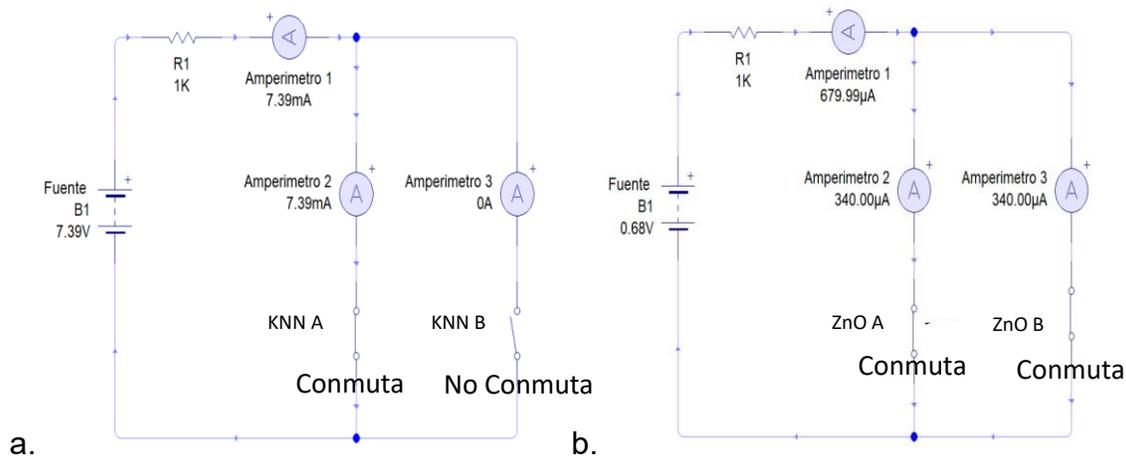


Figura 4.4 Comportamiento de los dispositivos fabricados, conectados en paralelo (a) KNN (b) ZnO.

En el caso del dispositivo con ZnO se realizó la misma prueba y como resultado se observó que todos los amperímetros realizaron una medición, de modo que la corriente que se mostraba en los amperímetros dos y tres tenían la mitad de la corriente que circulaba por el primer amperímetro (ver figura 4.4 (b)), por lo que los dispositivos de ZnO mostraron un voltaje de conmutación idéntico que cuando se colocaron individualmente. En la tabla 4.4 del apéndice A se muestran los voltajes y corrientes de conmutación para cada una de las áreas, pero en circuito paralelo.

Con base en los resultados anteriores se tomaron los voltajes de conmutación más pequeños y áreas de contacto más grandes para las pruebas en A.C. Las áreas de contacto seleccionadas fueron las de 9 mm^2 , debido a que las corrientes y voltajes de conmutación, son más pequeños en los dispositivos.

4.2. Caracterización de los dispositivos fabricados en AC

En las pruebas realizadas se utilizó el circuito de la figura 3.11 capítulo 3 y con ayuda de las áreas de contacto y voltajes de conmutación de la prueba en DC, se suministra un voltaje mínimo de conmutación por un generador de funciones, obteniendo como resultado las curvas $v - i$ con respecto al tiempo, de modo que se visualizó la curva de histéresis mediante el osciloscopio en configuración X-Y, ya que esta última determinará si el dispositivo se clasifica como un memristor.

4.2.1 Curva de histéresis en los dispositivos

La primera caracterización en AC de cada dispositivo se realizó con base en los voltajes de conmutación de las pruebas en DC es decir 0.7 Vpp en el dispositivo con depósito de ZnO y 7.4 Vpp en el caso de KNN, a un área de contacto fija de 9mm² para los dos dispositivos, con el objetivo de observar si los dispositivos al momento de conmutar presentan o no la histéresis pellizcada en el origen. Para esta caracterización se suministró una señal de entrada senoidal a una frecuencia de 0.1 Hz elevando progresivamente de 0.1 Hz hasta 1Hz para los dos dispositivos ya que en [25] muestra que esta característica se presenta a frecuencias “bajas”. En las figuras 4.5, 4.6 y 4.7 se muestra las huellas memristivas con el depósito de KNN. En la parte izquierda de la gráfica las curvas de voltaje corriente con respecto al tiempo y en la parte derecha la primera huella del fenómeno memristivo a la frecuencia de 1Hz. Se sabe que el fenómeno memristivo genera curvas de histéresis en el plano $v - i$ pellizcadas en el origen (25). En este caso, aunque el área de los lóbulos en la histéresis es pequeña, se obtuvo un primer resultado del fenómeno memristivo.

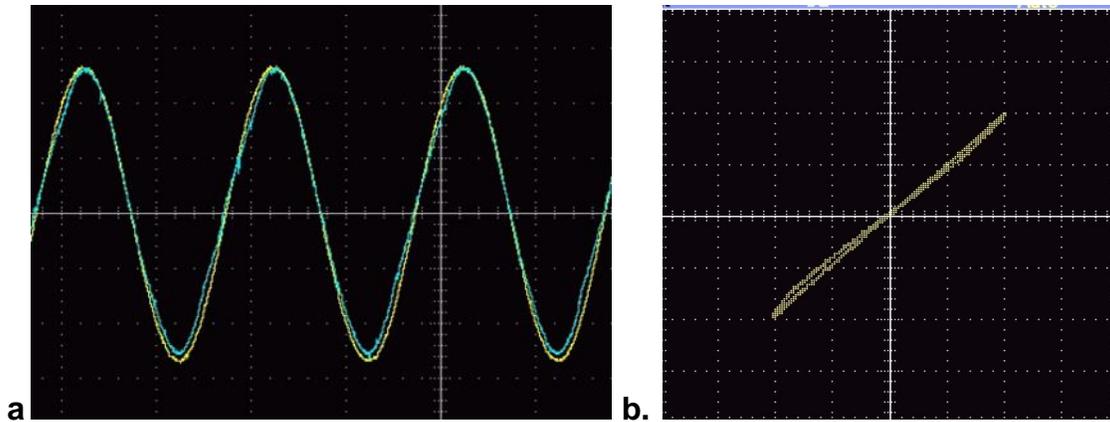


Figura 4.5 Primera característica memristiva con depósito de KNN a 7.4Vpp y 1Hz con señal senoidal a. Curvas de voltaje (amarillo) y corriente (azul) y b. Bucle de histéresis. Gráficas obtenidas con el Osciloscopio Tektronix.

La siguiente prueba fue realizada con los mismos parámetros en frecuencia y área de contacto que la anterior, pero con la variante de que el voltaje de conmutación aumentara hasta los 10 Vpp, mostrando así una histéresis pellizcada en el origen a la frecuencia de 1 Hz, pero con una mejora en el área de los lóbulos como se observa en la figura 4.6.

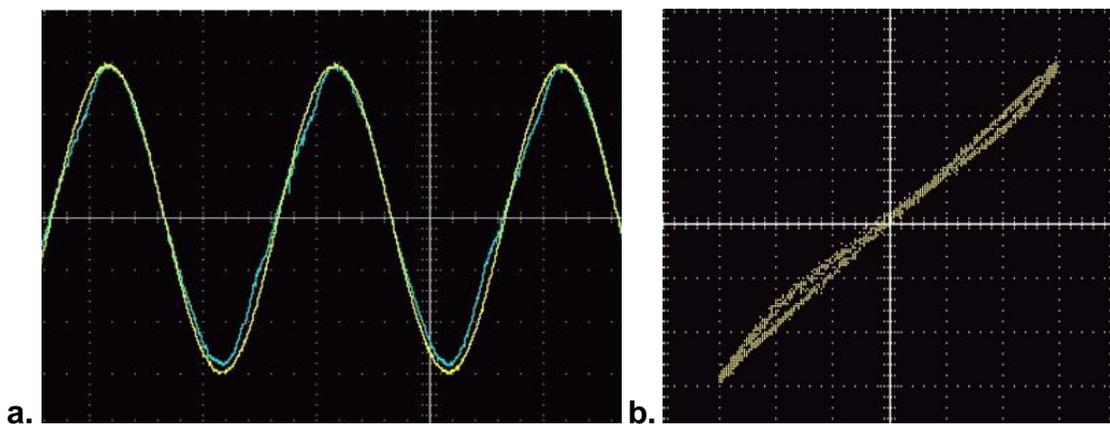


Figura 4.6 Primera característica memristiva con depósito de KNN a 10Vpp y 1Hz con señal senoidal a. Curvas de voltaje (amarillo) y corriente (azul) y b. Bucle de histéresis. Gráficas obtenidas con el Osciloscopio Tektronix.

Como la primera huella del fenómeno memristivo se presentó con bucles de histéresis más grandes, al suministrar una señal periódica senoidal a una amplitud de 10 Vpp, se realizó la misma prueba, pero con la variante que la señal

suministrada fue cuadrada (ver figura 4.7), mostrando así la misma huella memristiva. También se observa que el comportamiento de este bucle de histéresis depende de la deformación de la señal de corriente, ya que como se observa en la figura del lado izquierdo mantienen la misma fase, pero deformada en las esquinas superior derecha e inferior izquierda.

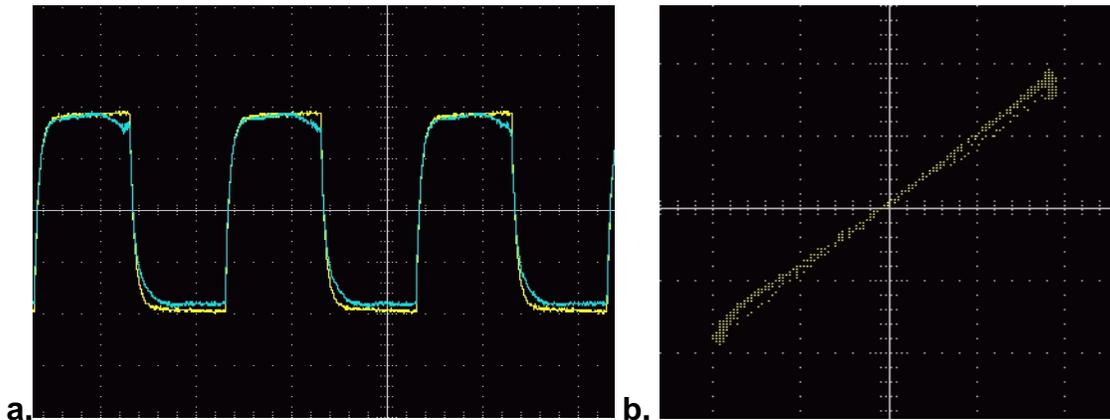


Figura 4.7 Primera característica memristiva con depósito de KNN a 10 Vpp y 1 Hz con señal cuadrada a. Curvas de voltaje (amarillo) y corriente (azul) y b. Bucle de histéresis. Gráficas obtenidas con el Osciloscopio Tektronix.

En el caso de los dispositivos con depósito de ZnO se realizaron las mismas pruebas que con el dispositivo con KNN, pero con un voltaje de conmutación de 0.7 Vpp. En la parte derecha de la figura 4.8 se muestra la huella memristiva con el depósito de ZnO, y la diferencia con respecto al de KNN (ver figura 4.5) es que presenta un lóbulo con más ruido, pero con una histéresis mayor. Sin embargo, al elevar el voltaje a 1Vpp el lóbulo incremento como el caso del depósito de KNN (ver figura 4.6) pero con la diferencia de obtener la curva de histéresis más cercana al modelo teórico expuesto por L.Chua en 1971 (1), es decir, una curva pellizcada en el origen donde claramente cruza por cero (ver figura 4.9). En estas dos pruebas se observaron resultados similares en los dos dispositivos fabricados, pero en el caso de la figura 4.8 las señales de corriente (curva azul) presento ruido, por lo que en las pruebas siguientes se toma una amplitud de la señal normalizada a un volt pico para evitarlo.

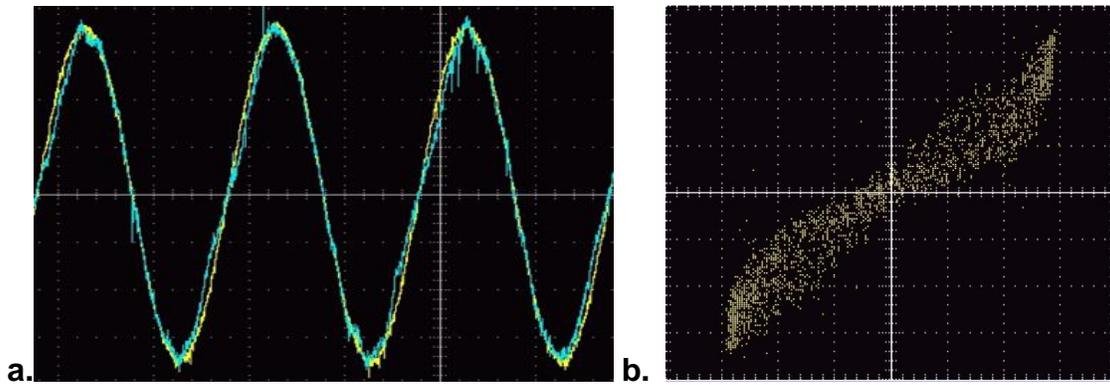


Figura 4.8 Primera característica memristiva con depósito de ZnO a 0.7Vpp y 1Hz con señal senoidal a. Curvas de voltaje (amarillo) y corriente (azul) y b. Bucle de histéresis. Gráficas obtenidas con el Osciloscopio Tektronix.

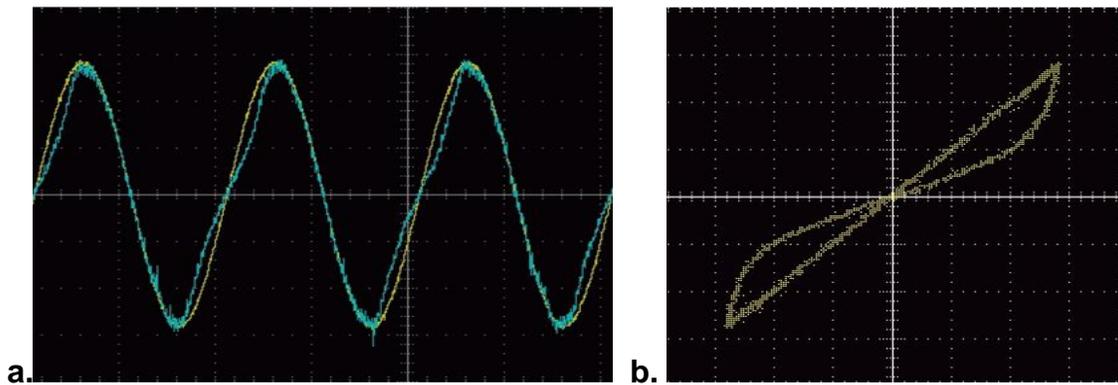


Figura 4.9 Primera característica memristiva con depósito de ZnO a 1Vpp y 1Hz con señal senoidal a. Curvas de voltaje (amarillo) y corriente (azul) y b. Bucle de histéresis. Gráficas obtenidas con el Osciloscopio Tektronix.

La última prueba que se realizó en el dispositivo con ZnO fue suministrar una señal diferente a la senoidal, que igual que en el caso del dispositivo de KNN se utilizó una señal cuadrada pero a 1Vpp mostrando las siguientes características (ver figura 4.10), como se observa en la parte izquierda las gráficas de voltaje y corriente están en fase pero con una cierta deformación de la señal de corriente mayor pronunciadas que en el dispositivo de KNN, de modo que en la parte derecha la curva de histéresis cruza por cero, dando las pruebas necesarias para cumplir la primera huella memristiva .

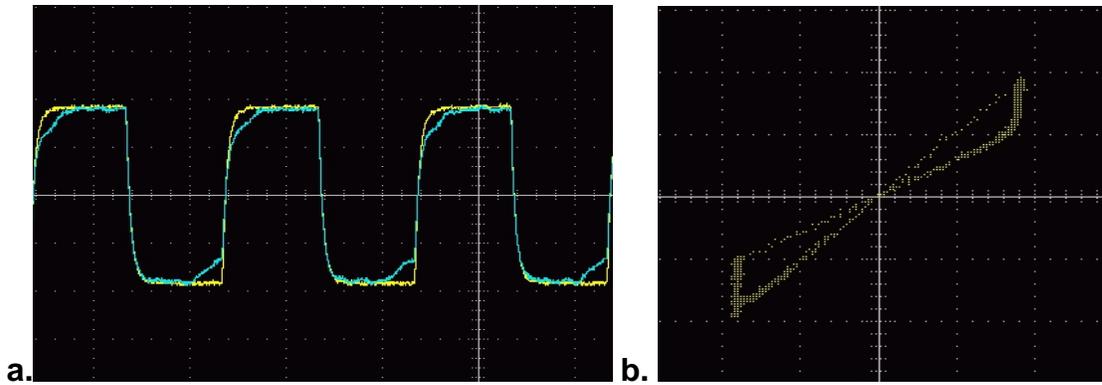


Figura 4.10 Primera característica memristiva con depósito de ZnO a 1Vpp y 1Hz con señal cuadrada a. Curvas de voltaje (amarillo) y corriente (azul) y b. Bucle de histéresis. Gráficas obtenidas con el Osciloscopio Tektronix.

A partir de los resultados anteriores se puede concluir que los dispositivos fabricados con (KNN y ZnO) presentan la primera huella del fenómeno memristivo a una frecuencia de 1Hz y diferentes tipos de onda periódica (senoidales y cuadradas), pero a distintos voltajes de conmutación. Cabe destacar que se obtuvo mejores resultados con respecto al área de los lóbulos de la curva de histéresis al suministrar un voltaje de 1Vpp para el caso de ZnO y 10 Vpp para el KNN, de modo que se utilizaron estos voltajes de conmutación para las siguientes pruebas.

4.2.2. Área del lazo de histéresis en los dispositivos

La segunda huella memristiva descrita por L.Chua nos menciona que un dispositivo memristivo presentara un área del bucle de histéresis máxima a una frecuencia característica [25], de modo que esta prueba se realizó indirectamente con respecto a la primera, ya que al aumentar progresivamente la frecuencia de 0.1-1 Hz en los dos dispositivos, se encontró que el área máxima donde se presenta el fenómeno es a 1 Hz, por lo que esta será la frecuencia característica de estos dispositivos.

En la figura 4.11 se muestra las curvas de histéresis registradas con respecto a la frecuencia característica (1Hz) en los dispositivos. A simple vista se nota la diferencia en las áreas del bucle de histéresis, ya que en el dispositivo con depósito de ZnO es más grande que el de KNN, de modo que para poder hacer esta

afirmación se analizaron las gráficas con sus respectivas áreas de los lóbulos. Los datos se procesaron en el software Matlab R2020a.

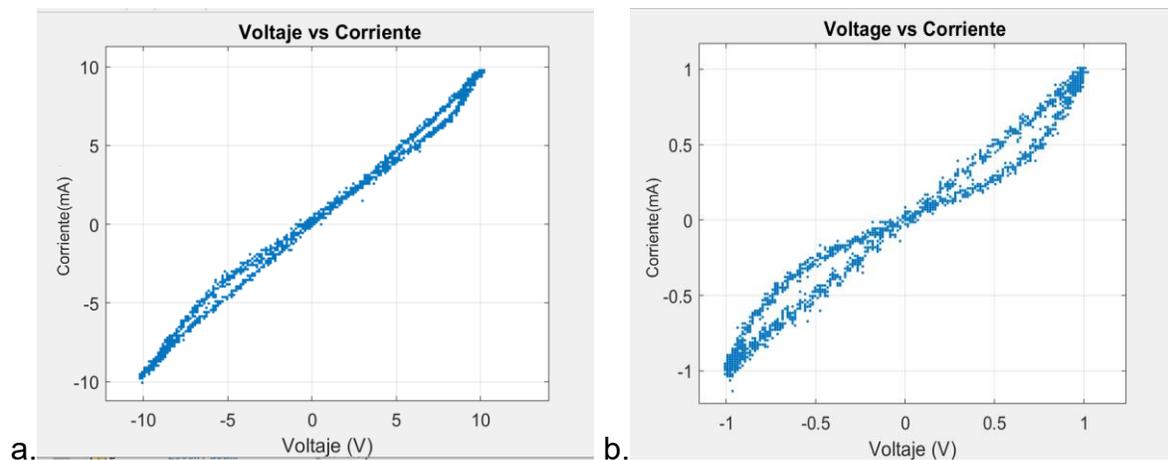


Figura 4.11 Curvas de histéresis con depósito de (a) KNN a 10Vpp y 1Hz (b) ZnO 1Vpp 1Hz. Gráficas obtenidas usando Matlab R2020.

Como se conoce que las curvas de histéresis cruzan por cero para los dos dispositivos, el primer paso fue generar las gráficas de los lóbulos dividiendo en 2 partes que son: lóbulo superior e inferior como se observa en a y b de las figuras 4.12 y 4.13 para cada uno de los dispositivos (KNN y ZnO), teniendo en cuenta que estos lóbulos representan una gráfica no lineal, de modo que es necesario dividir de nuevo en 2 secciones como se puede ver en 1,2,3 y 4 de figuras 4.12 y 4.13, obteniendo así cuatro secciones, de las cuales se adquirieron los datos, para ser procesados por métodos numéricos (método de integración trapezoidal) y calcular el área bajo la curva. Para ello fue necesario los intervalos de sus respectivos dominios y contradominios, de modo que el dispositivo con KNN su dominio fue de -10 a 10 V y rango -10 a 10 mA, además para el dispositivo con ZnO el dominio fue de -1 a 1 V y sus contradominios de -1 a 1 mA., de modo que al dividir los lóbulos en dos partes se tomara la mitad de ese rango total teniendo que 0-10 V,0-10mA para el lóbulo superior del dispositivo de KNN y 0-1V,0-1mA para el ZnO.

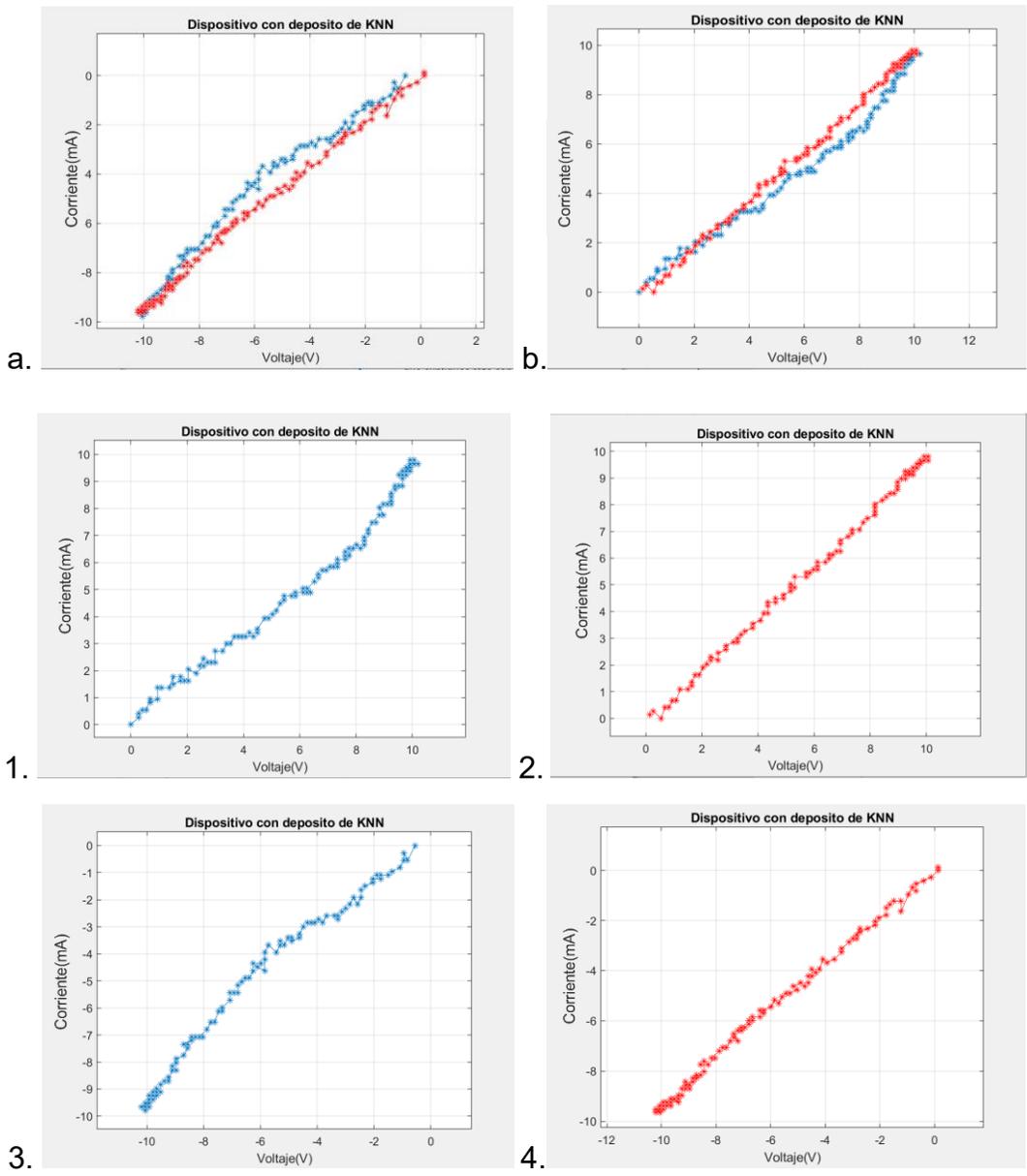
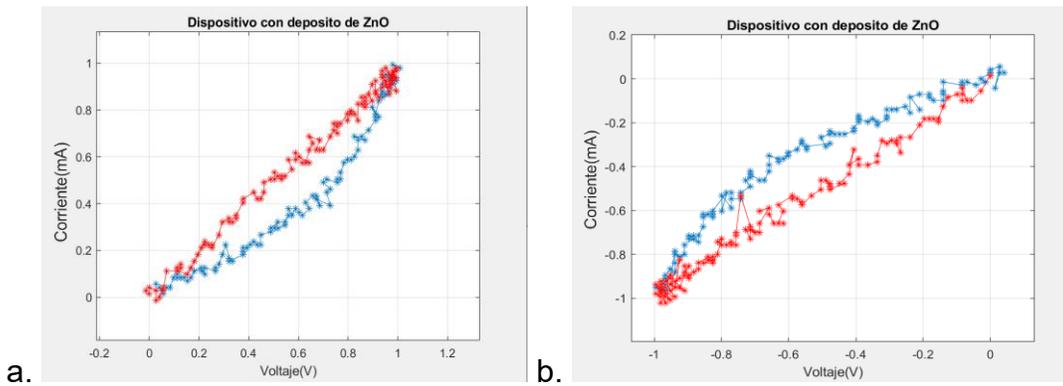


Figura 4.12 División de los lóbulos en el dispositivo con depósito de KNN. Matlab R2020a.



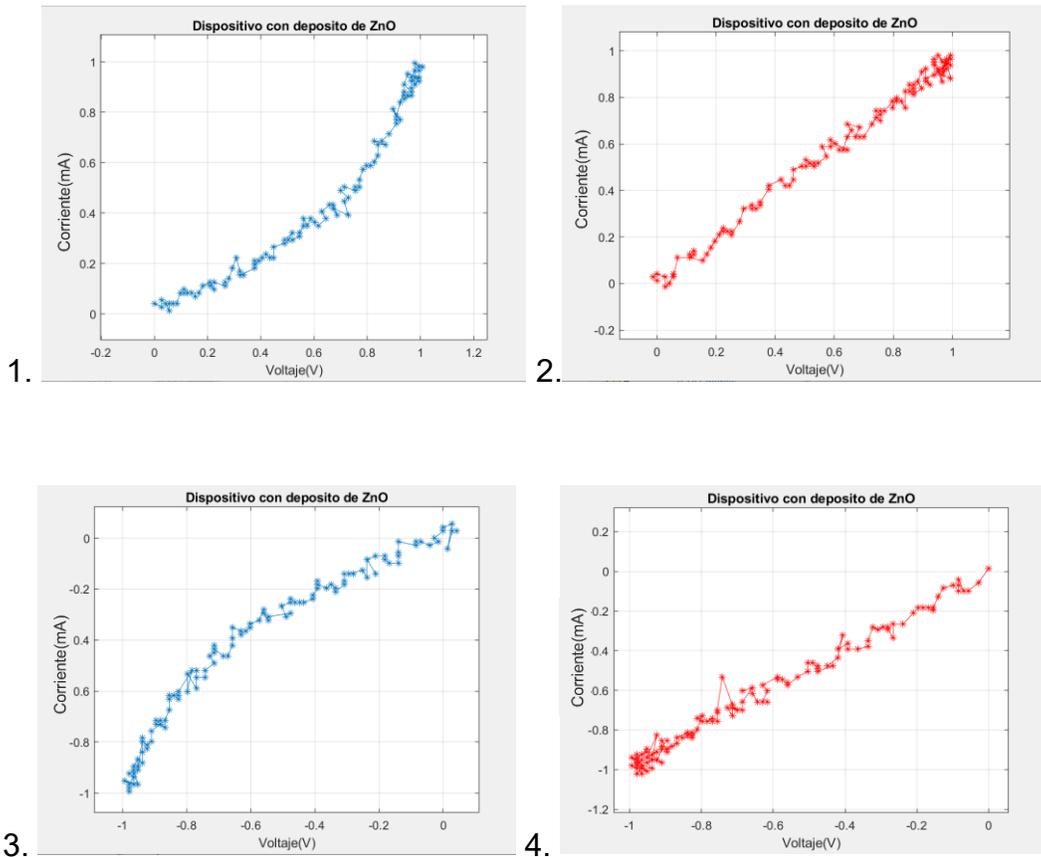


Figura 4.13 División de los lóbulos en el dispositivo con depósito de ZnO.

Teniendo las cuatro divisiones en los datos, se calcular el área bajo la curva de dos de ellas, con la condición que pertenezcan al mismo lóbulo (superior o inferior), de modo que, al realizar el área de estas dos curvas, se aplica la diferencia para tener así el área total de uno de sus lóbulos. Esto es mostrado en la figura 4.14 y 4.15, donde las áreas de color rojo y azul representan las dos curvas del lóbulo superior, el valor numérico para cada una de las áreas se muestra en la tabla 4.5, el procedimiento se repite para el caso del lóbulo inferior teniendo una aproximación del área de las curvas del lóbulo.

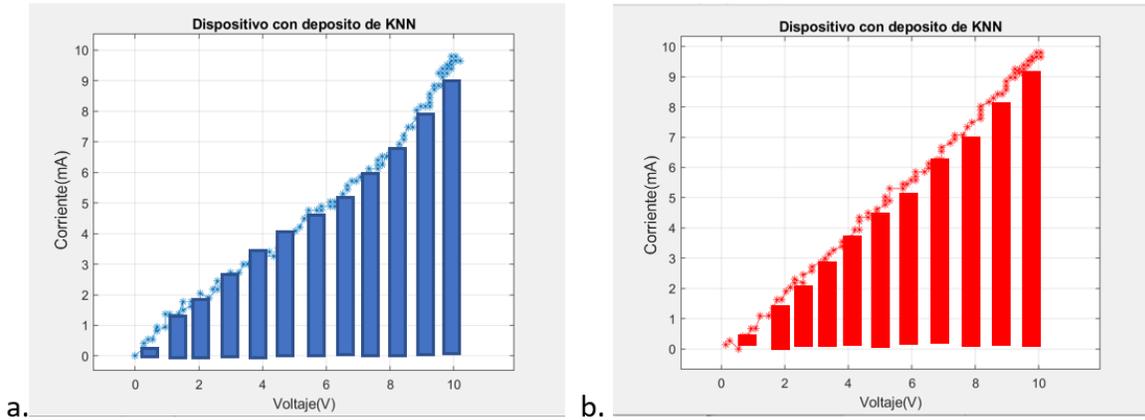


Figura 4.14 Área de las dos curvas que representan al lóbulo superior en el dispositivo con KNN.

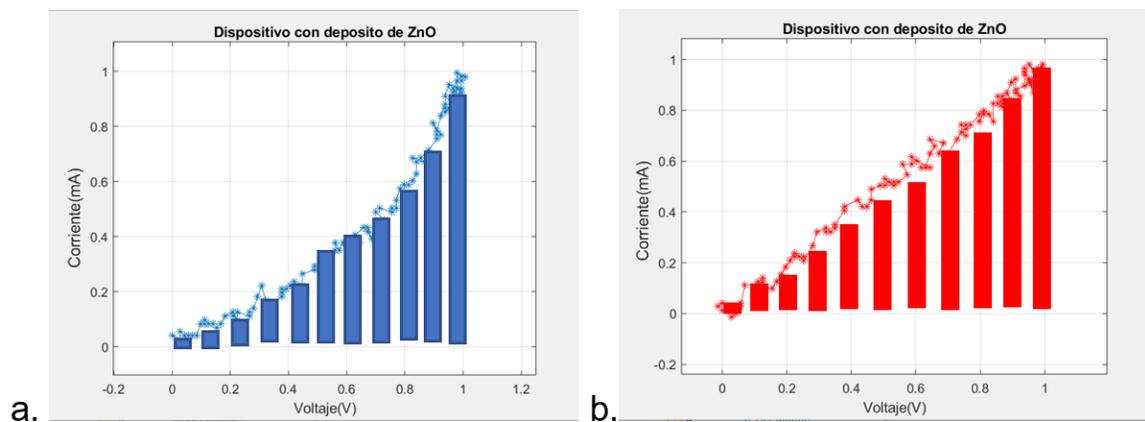


Figura 4.15 Área de las dos curvas que representan al lóbulo superior en el dispositivo con ZnO.

Dispositivo	Lóbulo	Área curva (a)	Área curva (b)	Área lóbulo
KNN	Superior	43.62	47.62	4
KNN	Inferior	41.8	49.34	6.54
ZnO	Superior	0.34	0.48	0.14
ZnO	Inferior	0.31	0.47	0.16

Tabla 4.5 Áreas de las curvas y lóbulos superiores e inferiores.

Dado que se encontraron las áreas de las curvas en cada uno de los dispositivos se realizó la diferencia del área grande (color rojo) con respecto al área pequeña (color azul) (ver figura 4.16), obteniendo así el área del lóbulo en cada uno de los dispositivos (ver tabla 4.5).

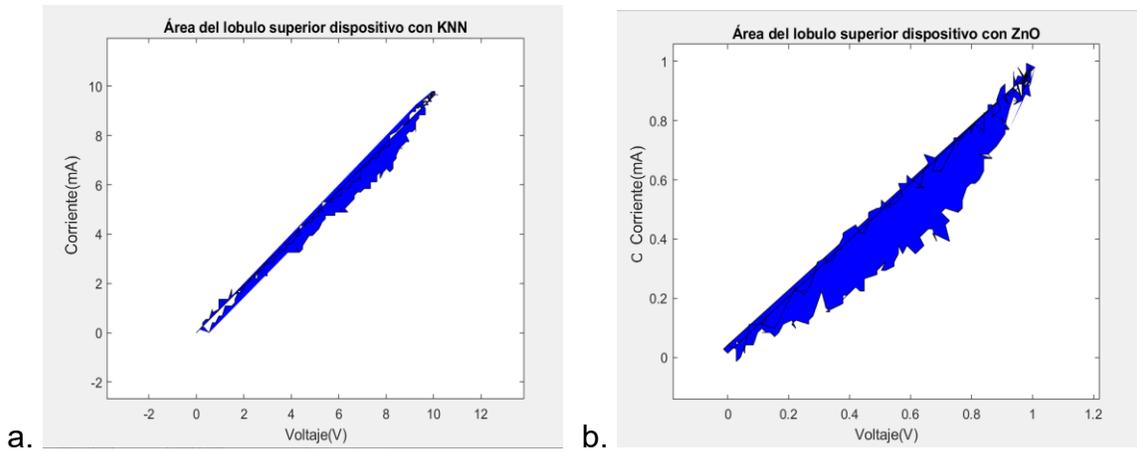


Figura 4.16 Área de los lóbulos superiores de (a) KNN (b) ZnO.

Por último, para encontrar el área total de la curva de histéresis presentada en cada uno de los dispositivos, se tendrá que sumar las áreas tanto de lóbulo superior como inferior, por lo que tendremos un área de 10.54 u^2 para el dispositivo con KNN y 0.3 u^2 para el dispositivo con ZnO. Por lo que nos lleva analizar los porcentajes con respecto a el área total en su dominio y contra dominio (ver figura 4.17), de modo que para el caso de KNN al área de su dominio por el contradominio fue de 400 u^2 , por lo que al realizar el porcentaje del área del bucle de histéresis con respecto a la superficie total se tiene que, el bucle de histéresis representa el 2.6 % de la superficie total, mientras que en el caso de ZnO el área de bucle de histéresis es de 0.3 u^2 y el área de su dominio por el contradominio de 4 u^2 , por lo que se tendrá el 7.5% de su superficie, corroborando así que el área del bucle de histéresis en ZnO es mayor que en el de KNN.

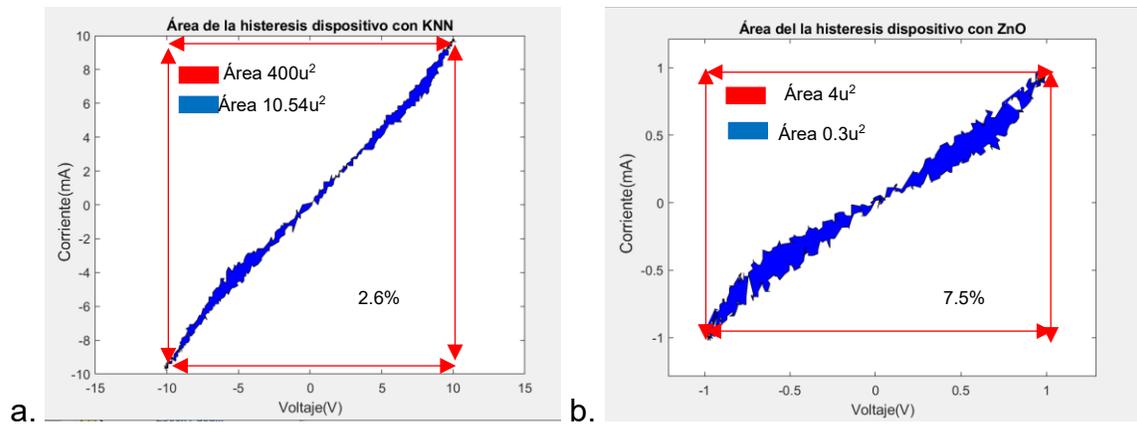


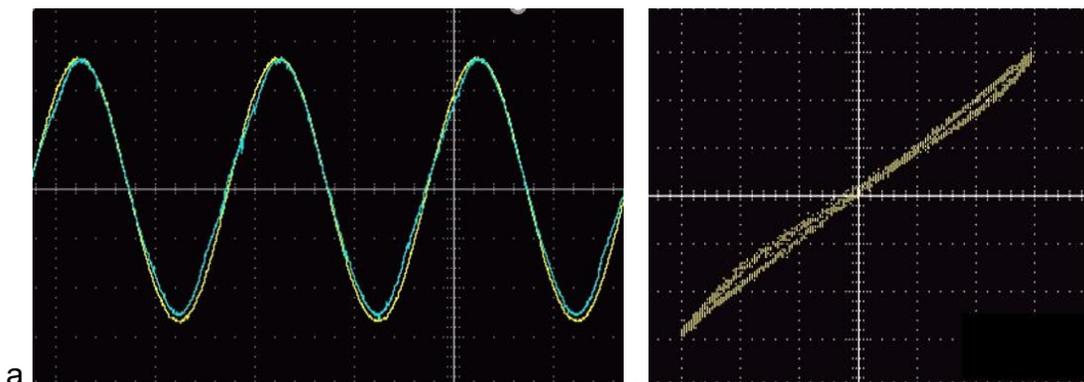
Figura 4.17 Porcentajes con respecto al área ocupada en el plano (a) KNN (b) ZnO.

En esta prueba se encontraron mejores resultados con respecto al área en el dispositivo con ZnO que con KNN, ya que su área en el bucle es mayor con respecto al plano aunque cabe mencionar que el dispositivo de KNN también cumplió la segunda característica, pero con lóbulos más delgados en comparación al de ZnO, dando como resultado en los dos dispositivos las primeras características del fenómeno memristivo, teniendo en común la frecuencia característica de 1Hz donde se presentan las áreas máximas.

4.2.3. Degradación del lazo de histéresis en función de la frecuencia

La tercera y última huella memristiva se caracteriza siempre y cuando el dispositivo fabricado haya cumplido las dos primeras huellas descritas por L.Chua [25]. Dado que en esta se observa la degradación del bucle de histéresis con el aumento de la frecuencia característica de la señal de entrada, de modo que la frecuencia donde el área es máxima para los dos dispositivos fabricados es de 1 Hz. Las pruebas realizadas consistieron en variar de forma ascendente la frecuencia de 1 Hz a 10 Hz y de 10 a 100Hz en cada dispositivo, teniendo en cuenta que los voltajes para el de ZnO es de 1 Vpp y el KNN 10 Vpp, observando de esta manera el comportamiento del bucle de histéresis.

En las figuras 4.18 y 4.19 se observa que al aumentar la frecuencia en los dispositivos hay una disminución gradual en el área del lazo de histéresis y que para una frecuencia de 100 Hz la histéresis pierde los lóbulos totalmente, mostrando la característica lineal de una resistencia. Al mismo tiempo, en las gráficas del lado izquierdo se muestran en comportamiento de las señales voltaje (color amarillo) y la corriente (color azul) obtenidas del osciloscopio.



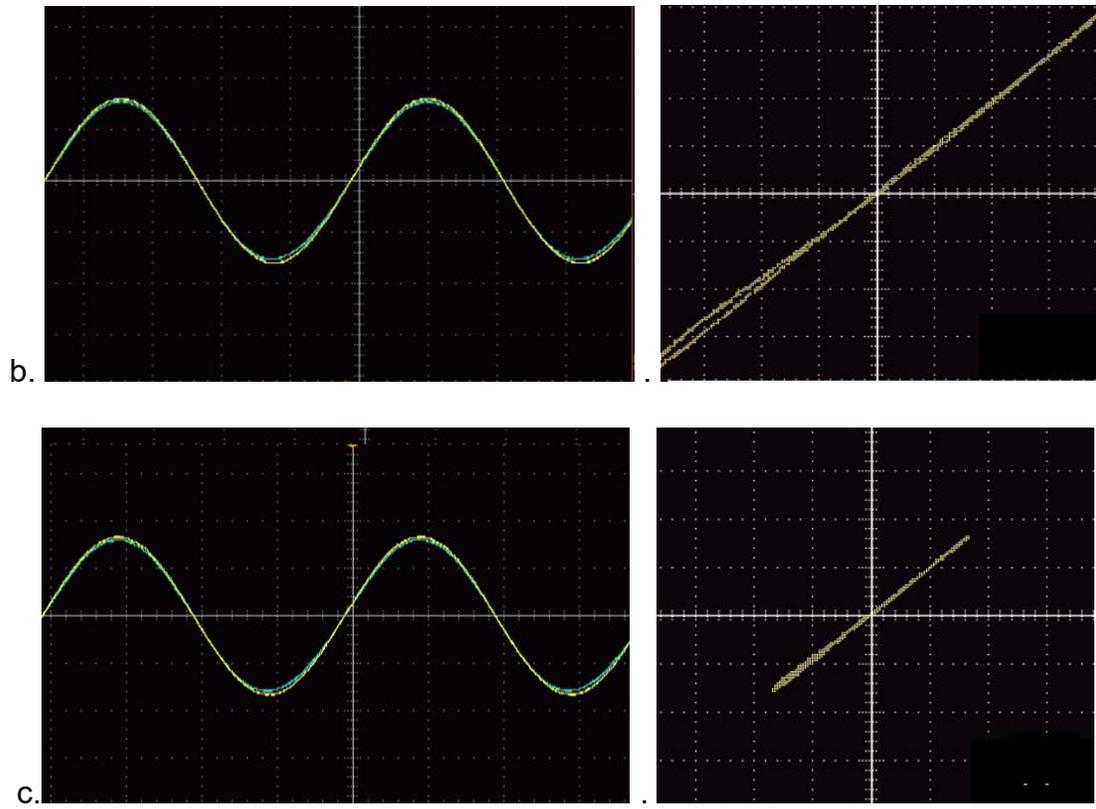
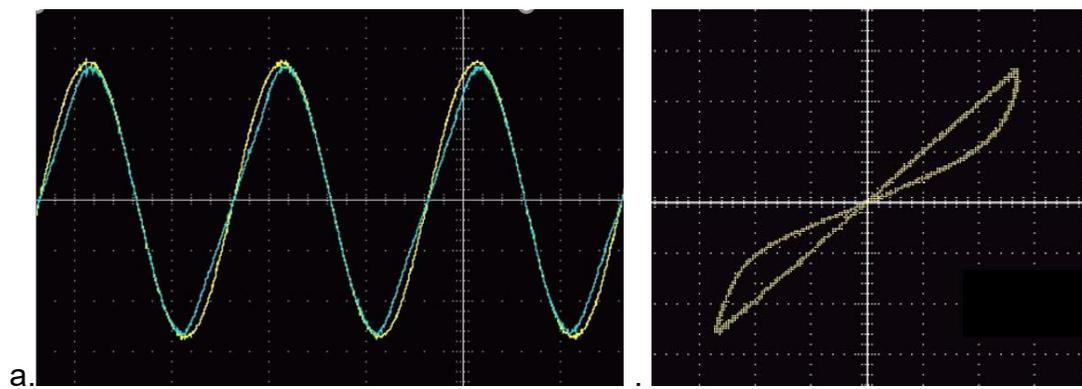


Figura 4.18 Formas de onda de voltaje (amarillo) y formas de onda de corriente (azul) del Dispositivo con KNN. Curvas de histéresis a (a) 1 Hz, (b) 10 Hz, (c) 100 Hz.



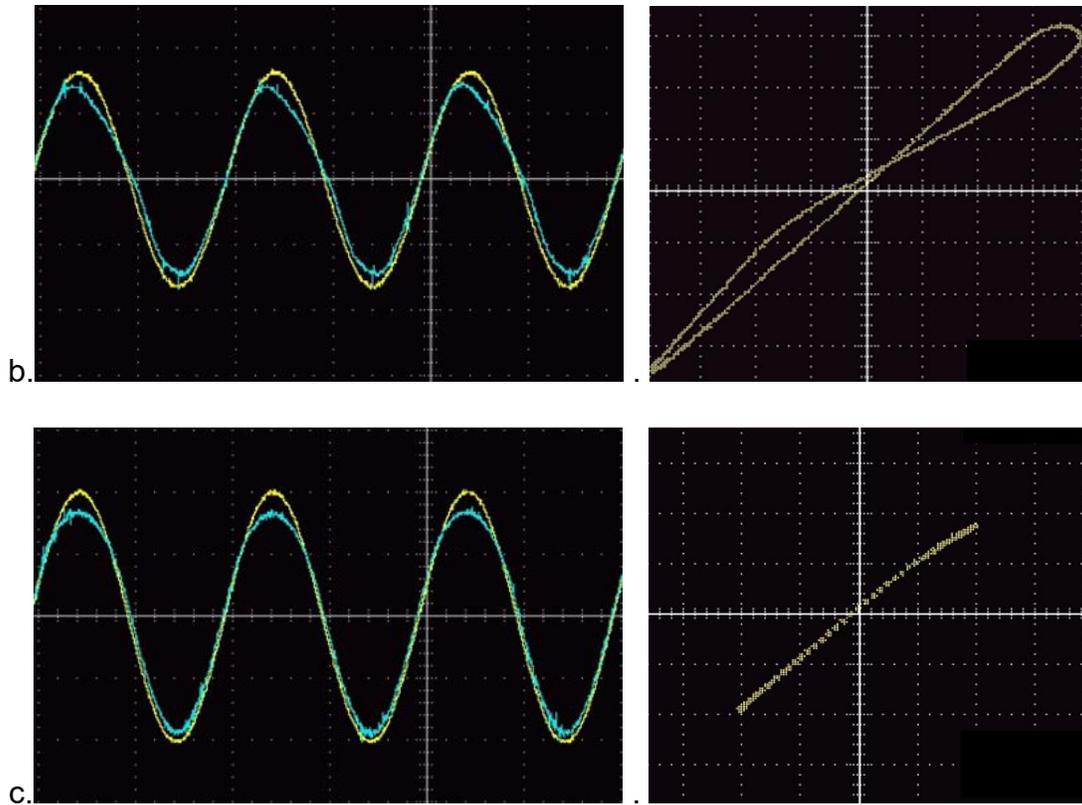


Figura 4.19 Formas de onda de voltaje (amarillo) y formas de onda de corriente (azul) del Dispositivo con ZnO. Curvas de histéresis a (a) 1 Hz, (b) 10 Hz, (c) 100 Hz.

Al procesar los datos adquiridos del osciloscopio, se observó que en las gráficas de voltaje contra corriente en los dos dispositivos fueron simétricas al momento de incrementar la frecuencia característica (1Hz), pero el área de los lóbulos en cada uno de los dispositivos disminuía a medida que la frecuencia aumentaba como se observa en las figuras 4.20 y 4.21. Al momento de incrementar la frecuencia en el caso de KNN, perdió el bucle de histéresis más rápidamente, debido a que su área en comparación con el dispositivo ZnO era menor, de modo que la disminución del bucle de histéresis es más rápida en dispositivos con menor área en sus lóbulos respecto al aumento de la frecuencia característica. El segundo punto es que al aumentar la frecuencia característica los lóbulos (superior e inferior) no disminuyen de la misma forma, de modo que en los dos casos el lóbulo superior disminuyó más rápido que el inferior, esto se observa en las frecuencias de 2-4Hz en el dispositivo con KNN y de 5-10 Hz en el caso de ZnO.

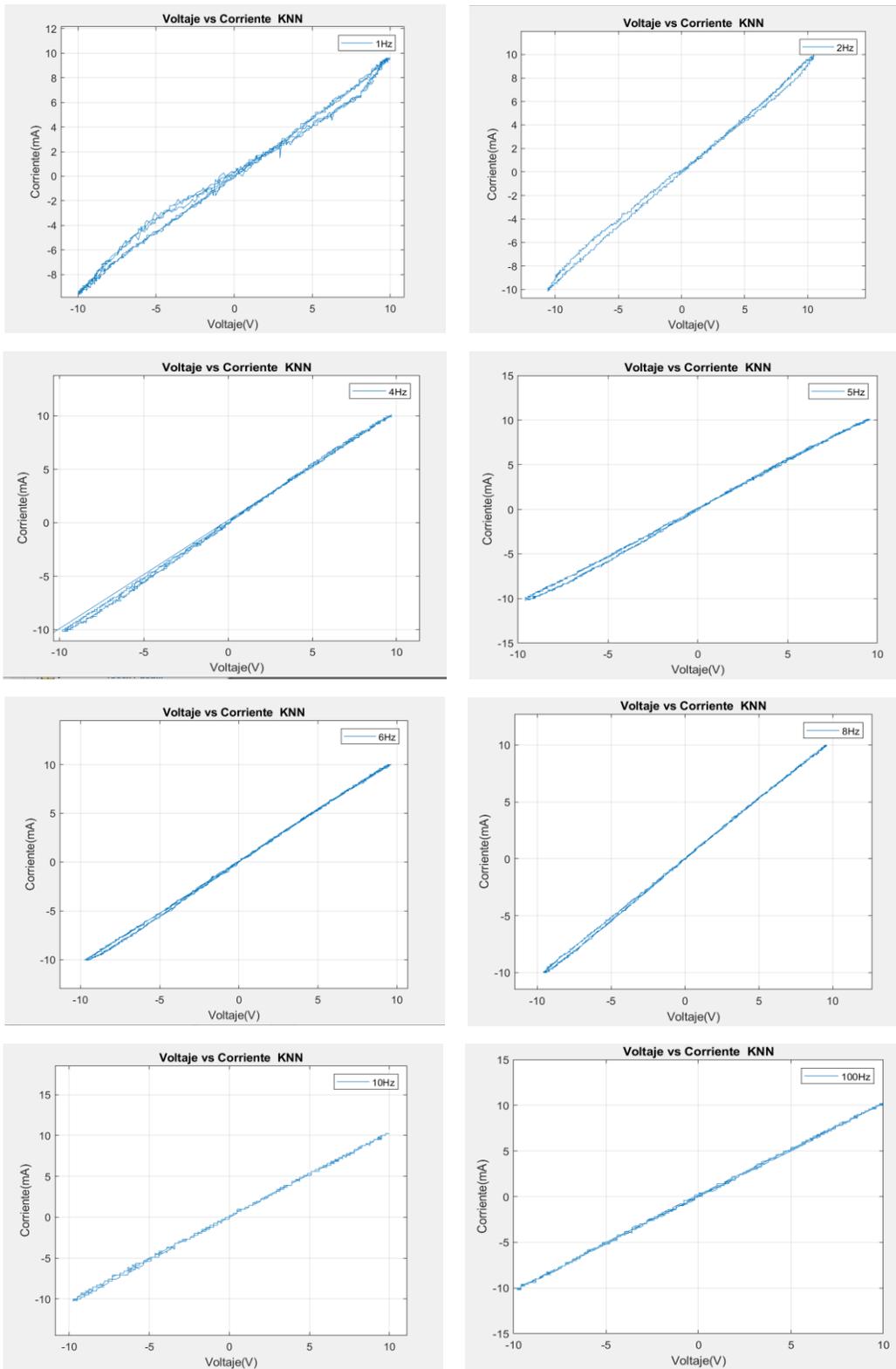


Figura 4.20 Disminución del área del bucle de histéresis, al aumentar la frecuencia característica (1 Hz, 10 Vpp), dispositivo con KNN.

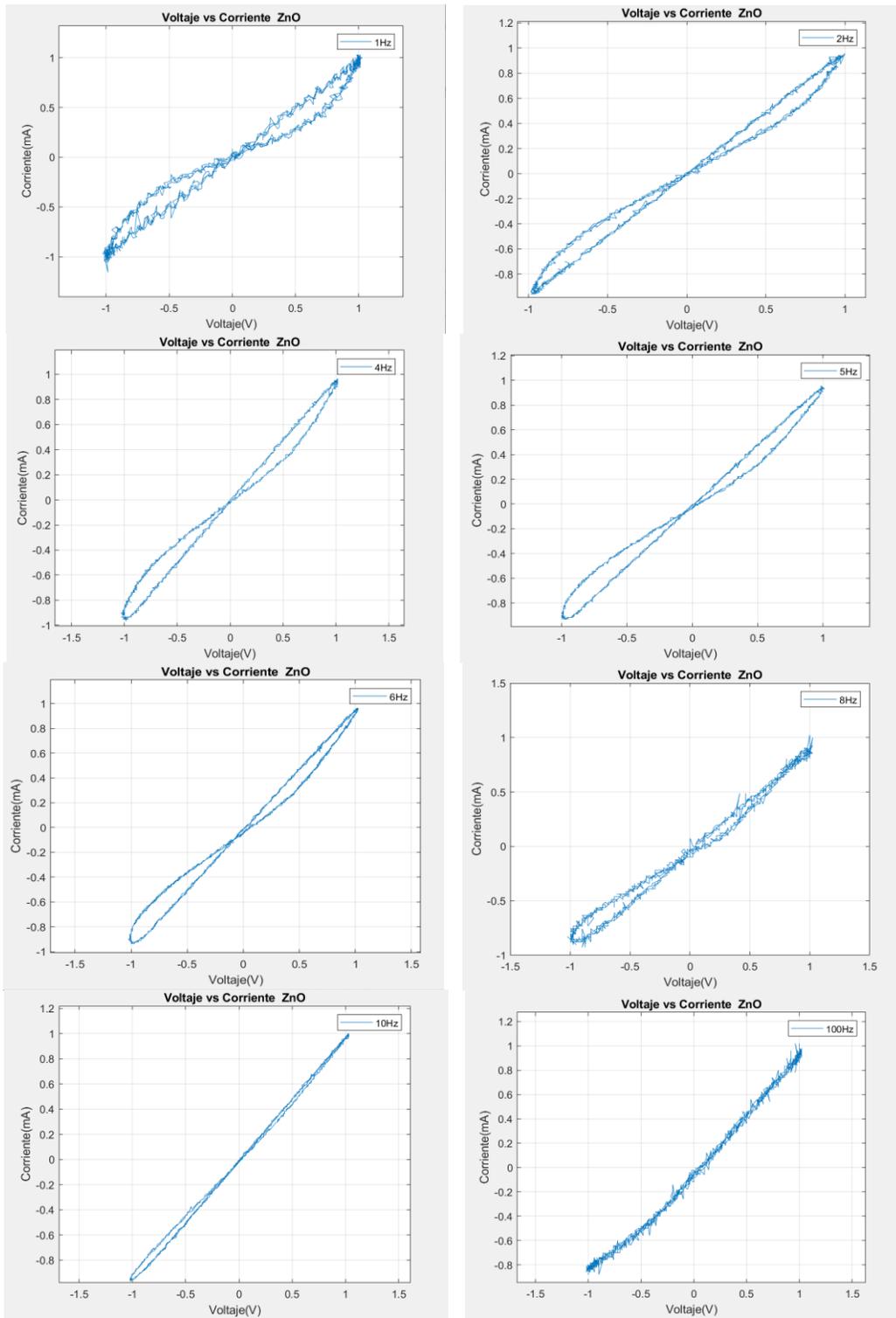


Figura 4.21 Disminución del área del bucle de histéresis, al aumentar la frecuencia característica (1 Hz, 1 Vpp), dispositivo con ZnO.

Por último, en esta prueba se realiza una comparación entre la frecuencia característica y la frecuencia en donde los dispositivos se comportan como una resistencia (ver figura 4.22). Para confirmar que no se desplazan fuera del origen, se observó que siguieron cruzando por el (0,0), dando la tercera huella memristiva en los dos dispositivos.

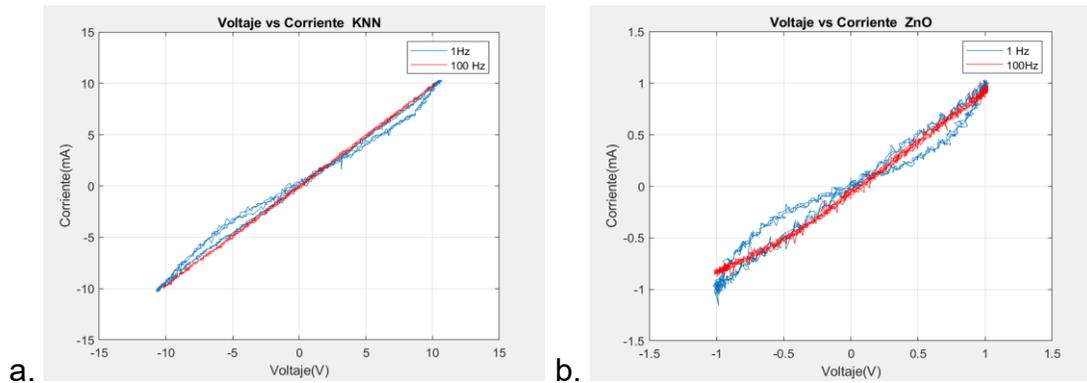


Figura 4.22 Comparación del bucle de histéresis en 1Hz y 100Hz (a) KNN, (b) ZnO.

En esta prueba se observó la última característica memristiva descrita por Chua en [25], de modo que en los dispositivos fabricados cumplieron con las tres huellas memristivas favorablemente, por lo que se procesaron los datos del osciloscopio, razón por la cual se encontró una función de memristencia de manera que caracterizó a cada uno de los dispositivos fabricados.

4.3. Análisis de los datos y procesamiento con software

Al obtener las tres características memristivas en nuestros dispositivos, se buscó la función de memristencia $M(q)$ ecuación 12 del capítulo 1, la cual describe el comportamiento del memristor, para ello fue necesario realizar la integración del voltaje y la corriente, de este modo se obtuvo el flujo y la carga eléctrica, para después realizar la gráfica de flujo contra carga y hallar una función matemática que relacionara a ambas variables, donde al derivarla se obtuvo la función $M(q)$. Para realizar esto, se utilizó un programa en el lenguaje de Matlab R2020 y se utilizaron los datos registrados, ver sección 4.2.

El método de integración que se utilizó fue un algoritmo conocido como “método de integración trapezoidal” el cual, a partir de una serie de puntos dados, realiza la integración punto a punto con base en una regla conocida como “regla del trapecio”.

De esta manera, se tomaron las señales de voltaje y la corriente de los dispositivos de KNN y ZnO a 1Hz, dado que en esa frecuencia característica presentaron el bucle de histéresis mayor, por lo que se calcularon sus integrales obteniendo para el caso del voltaje el flujo magnético y para la corriente la carga eléctrica como se muestran en las gráficas de las figuras 4.23 y 4.24.

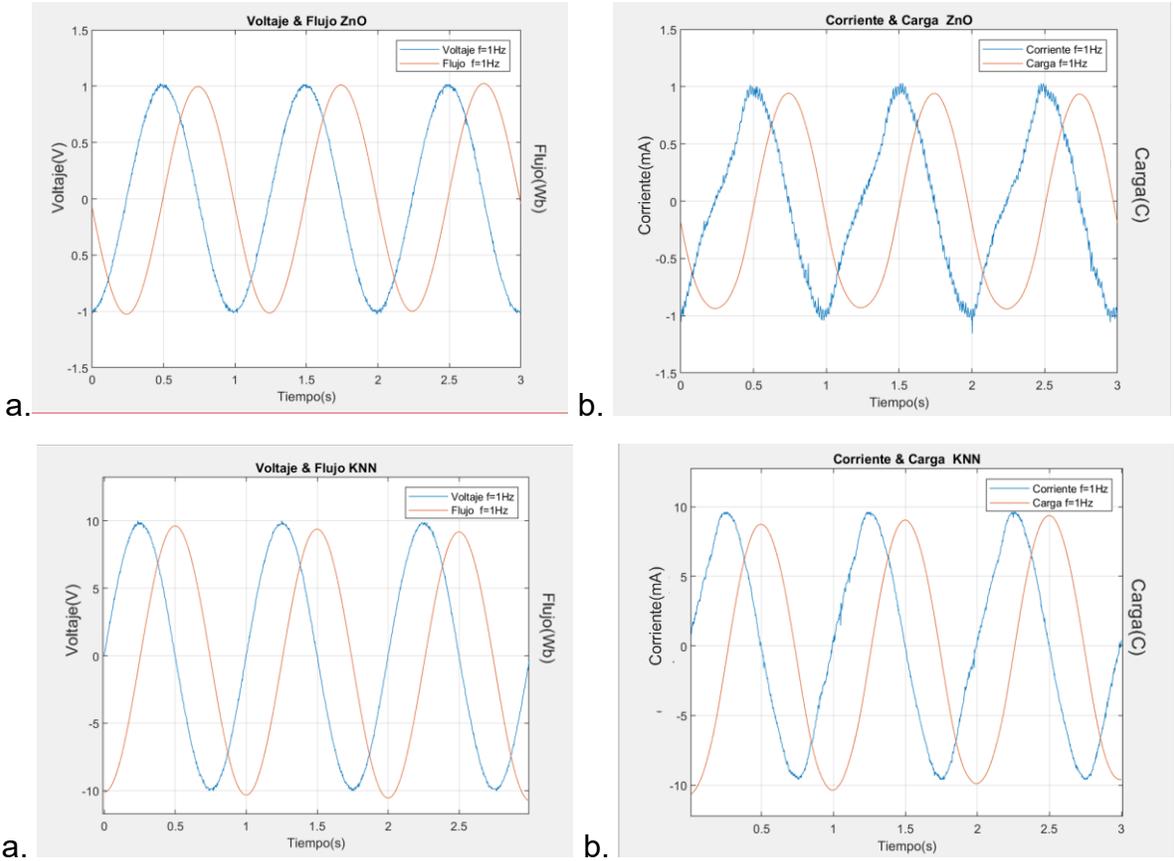


Figura 4.23 Graficas de la integración en dispositivos con KNN y ZnO (a) Voltaje (b) Corriente.

Teniendo los valores del flujo magnético y la carga eléctrica se realizaron las gráficas flujo contra carga en los dispositivos, obteniendo así las curvas mostradas en la figura 4.24 en donde se aprecia que las curvas describen una función creciente

para los dos dispositivos de modo que concuerda con lo estipulado por L. Chua en [1]. En el caso de las curvas de flujo contra carga en los dispositivos se aprecia que algunas partes se abre o se desplaza, debido a que el método de integración no es ideal e integra pequeños errores que se traducen en valores de *offset* (niveles de DC) y que al final desplazan la curva dando la apariencia de que las gráficas de flujo contra carga regresan sobre una recta de distinta pendiente.

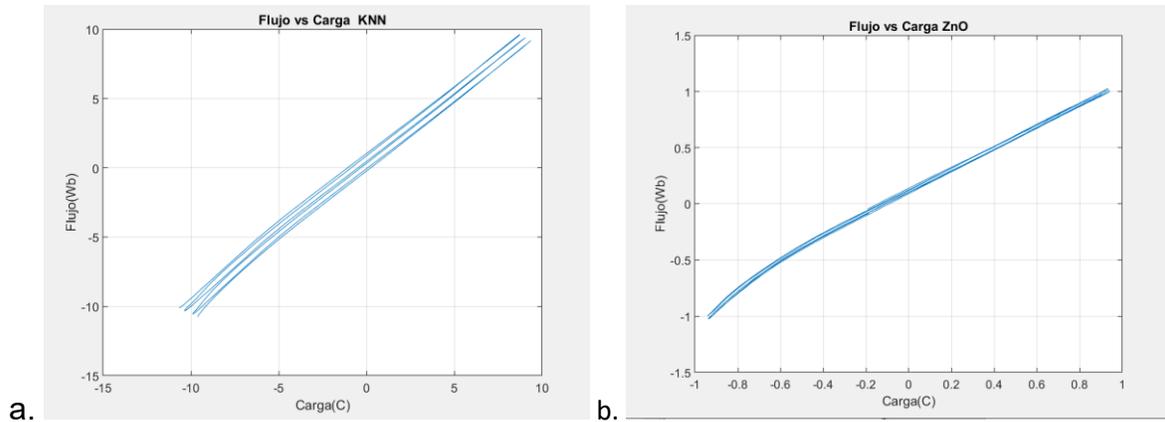


Figura 4.24 Graficas del flujo contra carga en el dispositivo de (a)KNN (b)ZnO.

De acuerdo con Leon Chua, la expresión matemática que relaciona el flujo magnético con la carga eléctrica en un memristor corresponde a una función monótonamente creciente [1]. Con base en lo anterior, y, por simplicidad, se decidió aproximar la curva a un polinomio de grado 3 usando el software y es esta herramienta la que se utilizó para encontrar la función que relaciona el flujo magnético con la carga eléctrica en el memristor. La grafica de la aproximación polinomial se muestra en la figura 4.25 junto con la que corresponde a los datos adquiridos, con el propósito de compararlas.

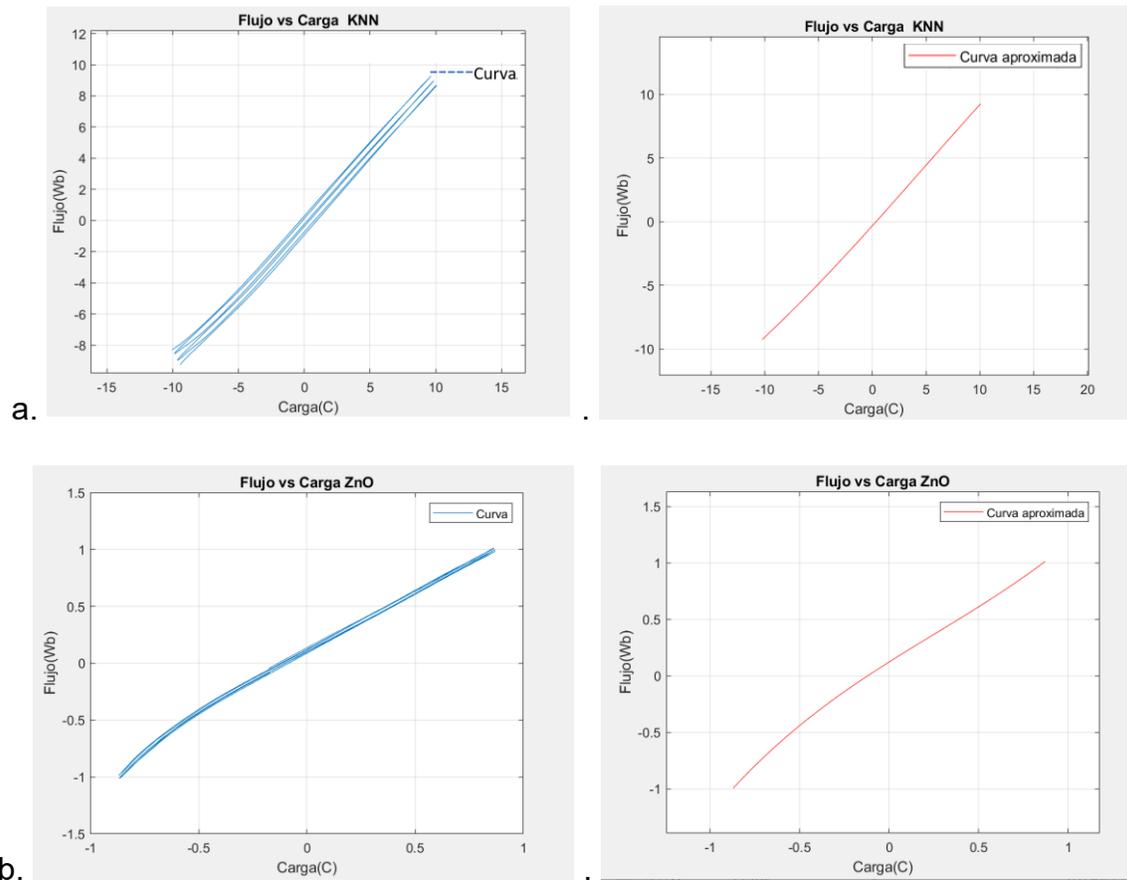


Figura 4.25 Aproximación polinomial del flujo con respecto a la carga(a) KNN (b) ZnO.

De manera experimental y corroborando lo que expone Leon Chua [1], se encontró que, de forma general, la función que relaciona el flujo magnético con la carga eléctrica en un memristor puede representarse mediante un polinomio de grado 3. Dicha función entonces, es expresada de la siguiente forma:

$$\varphi(q) = \alpha q^3 + \beta q^2 + \gamma q + \delta \quad [Wb] \quad (1)$$

En la cual, los coeficientes alpha (α), beta (β), gama (γ) y delta (δ) fueron encontrados por el método matemático de “mínimos cuadrados”, donde las funciones del flujo magnético con respecto a la carga para cada uno de los dispositivos son las siguientes:

Dispositivo con depósito de KNN

$$\varphi(q) = -0.0002553q^3 + 0.003904q^2 + 0.9385q - 0.3257$$

Dispositivo con depósito de ZnO

$$\varphi(q) = 0.1966q^3 - 0.1502q^2 + 1.003q + 0.1241$$

Además, se sabe que en el memristor teórico de Leon Chua, la derivada del flujo con respecto a la carga corresponde con la función de memristencia capítulo 2, sección 2.1, de modo que sustituyendo las funciones obtenidas en (2) y (3):

$$\frac{d\varphi}{dq} = M(q) \quad (2)$$

$$M(q) = 3\alpha q^2 + 2\beta q + \gamma \quad [\Omega] \quad (3)$$

Obtenemos como resultado la función de memristencia de los dispositivos.

Dispositivo con depósito de KNN

$$M(q) = -0.0007659q^2 + 0.007808q + 0.9385$$

Dispositivo con depósito de ZnO

$$M(q) = 0.5898q^2 - 0.3004q + 1.003$$

Con la expresión anterior es posible conocer el valor de resistencia que presenta un dispositivo memristivo. Esto es adecuado para visualizar gráficamente el comportamiento de un memristor. Para confirmar lo antes mencionado, se graficó la función de memristencia de los dispositivos y en las figuras 4.26 se muestra las respectivas funciones de memristencia para los dos dispositivos fabricados.

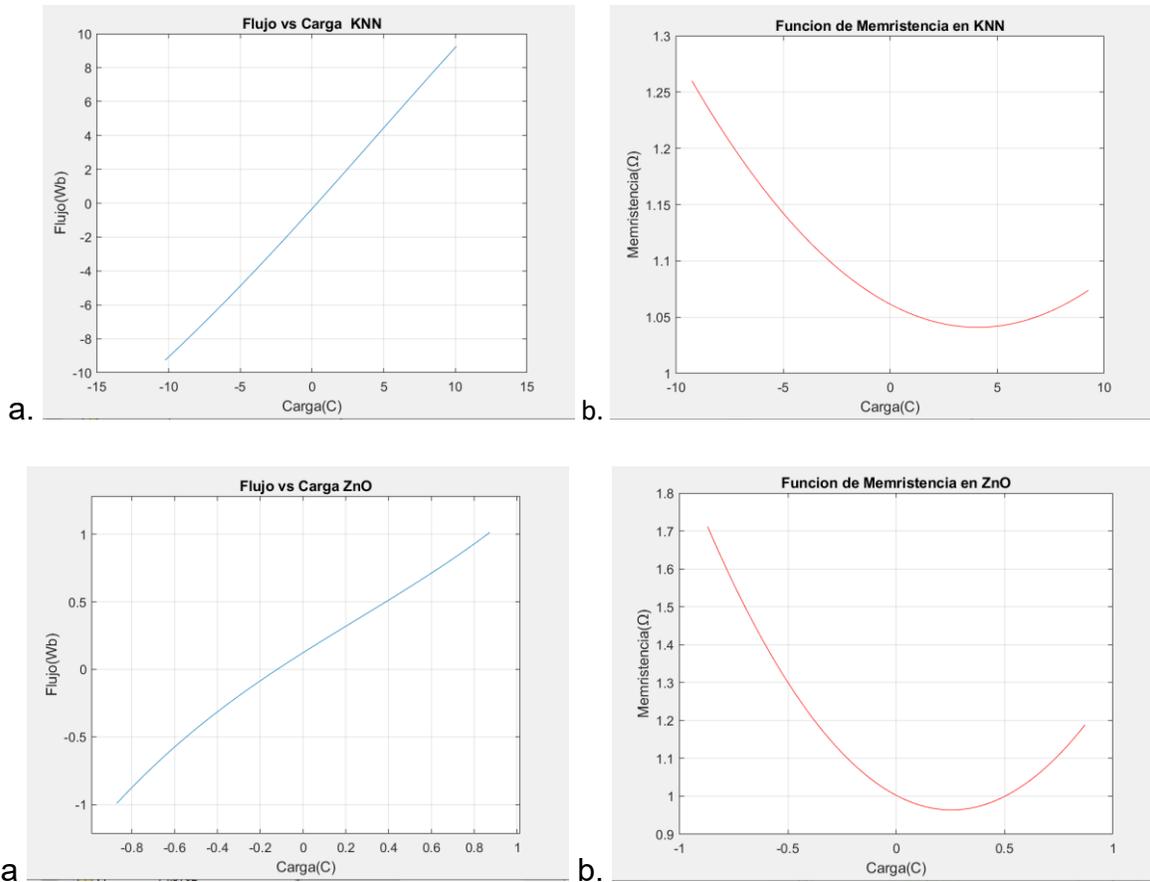


Figura 4.26 (a) Aproximación polinomial de la función $\Phi(q)$ (b) Función de memristencia del dispositivo con depósito de KNN y ZnO.

Una observación importante en los dos dispositivos, es que presentan una resistencia similar, aunque cabe mencionar que en el caso de ZnO es mayor, así mismo cuando al dispositivo se le suministra una carga positiva la resistencia disminuye (ver figuras 4.26 (b)).

Para la comprobación, si los cálculos realizados fueron correctos, se calculó la corriente como la derivada de la carga, y, el voltaje como la derivada del flujo, obteniendo así la curva de histéresis mostrada en la figura 4.27 y 4.28 (b), asemejándose mucho a las histéresis experimentales por lo que se comprobó que los cálculos realizados fueron correctos dado que se obtuvo la curva de histéresis pellizcada en el origen, con la única diferencia de que la curva procesada fue más

suave, atribuido principalmente al tratamiento de las señales al momento de integrar y derivar las funciones.

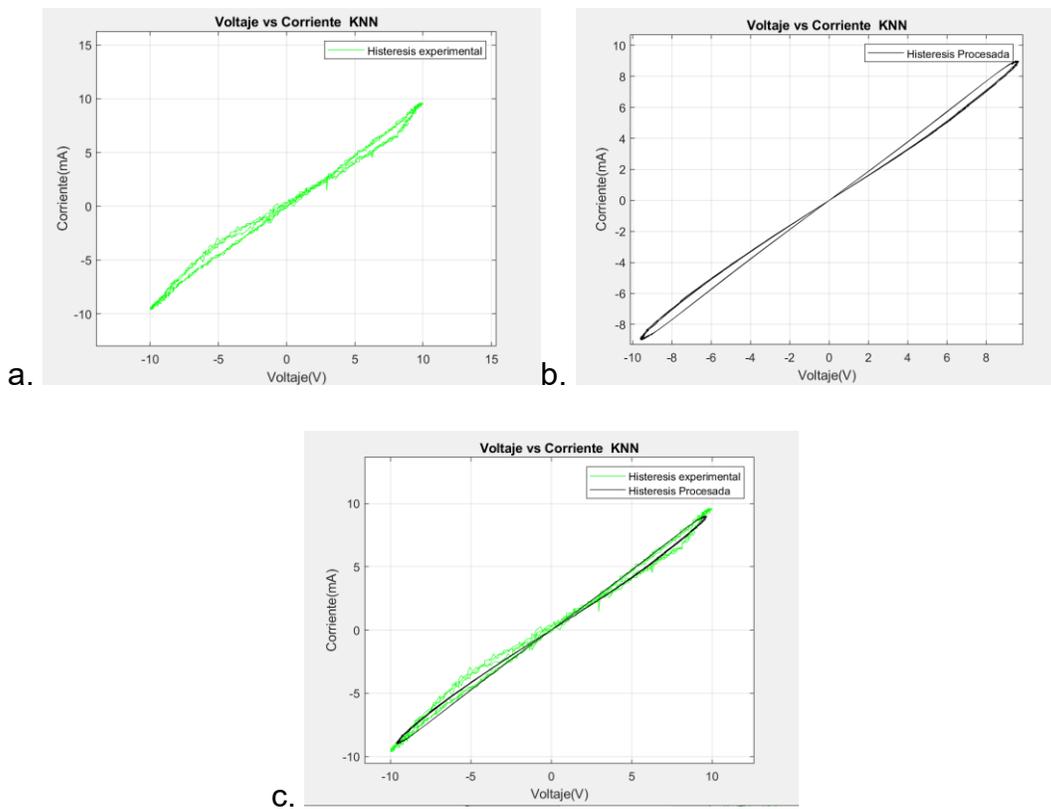
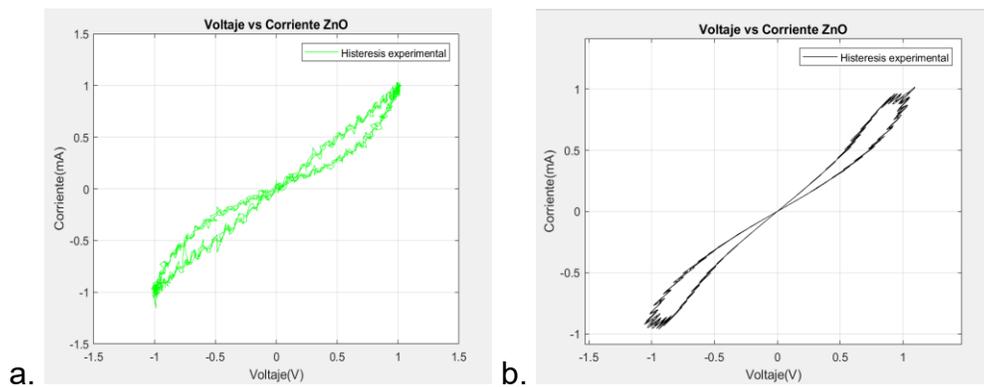
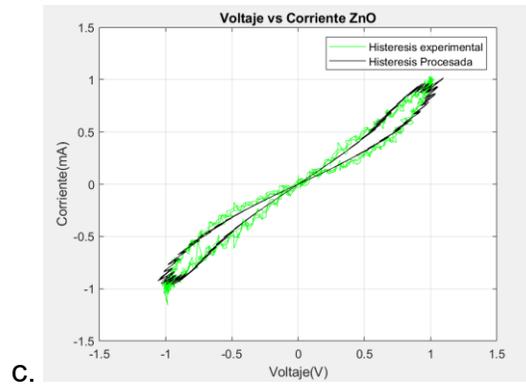


Figura 4.27 Comprobación de curva de histéresis V-I en KNN (a) Experimental (b) Procesada (c) Comparación de histéresis.





C. Figura 4.28 Comprobación de curva de histéresis V-I en ZnO (a) Experimental (b) Procesada (c) Comparación de histéresis.

De este modo concluimos que los dos modelos matemáticos propuestos se asemejan de manera favorable a los resultados experimentales, por lo que se estableció que estos modelos empíricos representan el comportamiento para los dispositivos fabricados asemejándose al memristor descrito por L.Chua. Cabe destacar que en los resultados con el dispositivo con depósito de ZnO presento un bucle de histéresis más apegado al teórico.

Conclusiones

Con base en los resultados obtenidos en el presente trabajo se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- ✓ Se logra la fabricación de dos dispositivos memristivos con depósitos de KNN de 155 nm y ZnO a 145 nm, por dos técnicas de depósito diferentes: PLD para depósito de KNN y pulverización catódica para ZnO.
- ✓ La homogeneidad del depósito es un factor importante en la presencia del fenómeno memristivo. Esta homogeneidad fue mayor en el dispositivo con ZnO en comparación con el de KNN.
- ✓ Los voltajes de conmutación dependen del área de contacto entre la estructura memristiva y los electrodos. Sin embargo, estos voltajes permanecen iguales en los circuitos en paralelo, mientras que en los circuitos en serie los voltajes fueron la suma de los voltajes individuales.
- ✓ Los dispositivos fabricados y caracterizados en AC presentaron las tres huellas memristivas descritas por L. Chua.
- ✓ La frecuencia característica a la cual se obtiene el bucle de histéresis en ambos dispositivos es a 1 Hz, pero su forma y área de los lóbulos está más definida en el dispositivo de ZnO.
- ✓ El modelo empírico ajustado a los datos, se seleccionó tomando la propuesta descrita por Chua describiendo adecuadamente la función de memristencia para cada dispositivo.

Finalmente se concluye que ambos dispositivos fabricados pueden ser considerados como memristores y que el tipo de material, así como los cambios en el área del contacto, parecen ser factores que influyen en la presencia del fenómeno memristivo.

Apéndice A

Datos de pruebas en C.D

Material	Área de contacto de los electrodos (mm ²)	Voltaje de conmutación del dispositivo A (V)	Corriente de conmutación del dispositivo A (A)	Voltaje de conmutación del dispositivo B (V)	Corriente de conmutación del dispositivo B (A)	Voltaje de conmutación en circuito serie (V)	Corriente de conmutación en circuito serie (A)
KNN	1.3973	12	0.012	12.31	0.01231	24.31	0.02431
KNN	1.6799	11.3	0.0113	11.61	0.01161	22.91	0.02291
KNN	1.9154	10.4	0.0104	10.71	0.01071	21.11	0.02111
KNN	2.4649	10.2	0.0102	10.51	0.01051	20.71	0.02071
KNN	3.1871	10.01	0.01	10.32	.01032	20.33	0.02033
KNN	5	7.9	0.0079	8.21	0.00821	16.11	0.01611
KNN	6	7.5	0.0075	7.81	0.00781	15.31	0.01531
KNN	7	7.4	0.0074	7.71	0.00771	15.11	0.01511
KNN	8	7.39	0.0073	7.7	0.0077	15.10	0.0151
KNN	9	7.39	0.0073	7.7	0.0077	15.10	0.0151
ZnO	1.3973	1.3	0.0013	1.3	0.0013	2.6	0.0026
ZnO	1.6799	1.1	0.0011	1.1	0.0011	2.2	0.0022
ZnO	1.9154	1	0.001	1	0.001	2	0.002
ZnO	2.4649	1	0.001	1	0.001	2	0.002
ZnO	3.1871	1	0.001	1	0.001	2	0.002
ZnO	5	0.73	0.0007	0.73	0.0007	1.46	0.00146
ZnO	6	0.73	0.0007	0.73	0.0007	1.46	0.00146
ZnO	7	0.71	0.0007	0.71	0.0007	1.42	0.00142
ZnO	8	0.70	0.0007	0.70	0.0007	1.4	0.0014
ZnO	9	0.68	0.0006	0.68	0.0006	1.36	0.00136

Tabla 4.3 Voltajes y corrientes de conmutación con respecto al área de contacto, circuito serie.

Material	Área de contacto de los electrodos (mm ²)	Voltaje de conmutación del primer dispositivo A (V)	Corriente de conmutación del primer dispositivo A (A)	Voltaje de conmutación del segundo dispositivo B (V)	Corriente de conmutación del segundo dispositivo B (A)	Voltaje de conmutación en circuito paralelo (V)	Corriente de conmutación en circuito paralelo (A)
KNN	1.3973	12	0.012	0	0	12	0.012
KNN	1.6799	11.3	0.0113	0	0	11.3	0.0113
KNN	1.9154	10.4	0.0104	0	0	10.4	0.0104
KNN	2.4649	10.2	0.0102	0	0	10.2	0.0102
KNN	3.1871	10.01	0.01	.0	.0	10.01	0.01
KNN	5	7.9	0.0079	0	0	7.9	0.0079
KNN	6	7.5	0.0075	0	0	7.5	0.0075
KNN	7	7.4	0.0074	0	0	7.4	0.0074
KNN	8	7.39	0.0073	0	0	7.39	0.0073
KNN	9	7.39	0.0073	0.	0.	7.39	0.0073
ZnO	1.3973	1.3	0.00065	1.3	0.00065	1.3	0.0013
ZnO	1.6799	1.1	0.00055	1.1	0.00055	1.1	0.0011
ZnO	1.9154	1	0.0005	1	0.0005	1	0.001
ZnO	2.4649	1	0.0005	1	0.0005	1	0.001
ZnO	3.1871	1	0.0005	1	0.0005	1	0.001
ZnO	5	0.73	0.000365	0.73	0.000365	0.73	0.00073
ZnO	6	0.73	0.000365	0.73	0.000365	0.73	0.00073
ZnO	7	0.71	0.000355	0.71	0.000355	0.71	0.00071
ZnO	8	0.70	0.00035	0.70	0.00035	0.70	0.0007
ZnO	9	0.68	0.00034	0.68	0.00034	0.68	0.00068

Tabla 4.4 Voltajes y corrientes de conmutación con respecto al área de contacto, circuito paralelo.

Apéndice B

Código Matlab en C.D

Código Matlab para procesar datos obtenidos en C.D

```
clear all;
close all;

v=[0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 ];
i=[0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0.0001 0.0004 0.0008 0.001];
figure(1);
plot(v,i,'or',v,i,'-k');
grid on;
title('Deposito KNN');
legend('Area de contacto Circular 1.3973 mm2');
xlabel('Voltaje [V]');
ylabel('Corriente [A]');
1

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%
v=[0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15];
i=[0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0.0001 0.0001 0.0004 0.0008 0.001];
figure(2);
plot(v,i,'or',v,i,'-k');
grid on;
title('Deposito KNN ');
legend('Area de contacto Circular 1.6799 mm2');
xlabel('Voltaje [V]');
ylabel('Corriente [A]');

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%
v=[0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 ];
i=[0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0.0001 0.0005 0.0006 0.0008 0.001];
figure(3);
plot(v,i,'or',v,i,'-k');
```

```

grid on;
title('Deposito KNN');
legend('Area de contacto Circular 1.9154 mm2');
xlabel('Voltaje [V]');
ylabel('Corriente [A]');

%%%%%%%%%%%%%%
%
v=[0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 ];
i=[0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0.0003 0.00039 0.0004 0.00052 0.00075 0.0013];
figure(4);
plot(v,i,'or',v,i,'-k');
grid on;
title('Deposito KNN');
legend('Area de contacto Circular 2.4649 mm2');
xlabel('Voltaje [V]');
ylabel('Corriente [A]');

%%%%%%%%%%%%%%
%
v=[0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15];
i=[0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0.0003 0.00036 0.00049 0.00075 0.00095 0.0013];
figure(5);
plot(v,i,'or',v,i,'-k');
grid on;
title('Deposito KNN');
legend('Area de contacto Circular 3.1871 mm2');
xlabel('Voltaje [V]');
ylabel('Corriente [A]');

%%%%%%%%%%%%%%
%
v=[0 0.5 1 1.5 2 2.5 3 3.5 4 4.5 5 5.5 6 6.5 7 7.3 7.4 7.5 7.6 7.7 7.8 7.9 8 9 10 ];
i=[0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0.0001 0.00015 0.001 0.0015 0.0015 0.00158 0.002
0.0027 0.0029 0.0033];
figure(6);
plot(v,i,'or',v,i,'-k');
grid on;
title('Deposito KNN');
legend('Area de contacto Cuadrada 5mm2');
xlabel('Voltaje [V]');
ylabel('Corriente [A]');
%%%%%%%%%%%%%%
%

```

```

v=[0 0.5 1 1.5 2 2.5 3 3.5 4 4.5 5 5.5 6 6.5 7 7.3 7.4 7.5 7.6 7.7 7.8 7.9 8 9 10 ];
i=[0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0.0001 0.00015 0.001 0.0015 0.00158 0.002
0.0027 0.0029 0.0038];
figure(7);
plot(v,i,'or',v,i,'-k');
grid on;
title('Deposito KNN');
legend('Area de contacto Cuadrada 6mm2');
xlabel('Voltaje [V]');
ylabel('Corriente [A]');

```

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%
```

```

v=[0 0.5 1 1.5 2 2.5 3 3.5 4 4.5 5 5.5 6 6.5 7 7.3 7.4 7.5 7.6 7.7 7.8 7.9 8 9 10 ];
i=[0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0.0001 0.00015 0.001 0.0015 0.00158 0.002
0.0027 0.0029 0.0033];
figure(8);
plot(v,i,'or',v,i,'-k');
grid on;
title('Deposito KNN');
legend('Area de contacto Cuadrada 7mm2');
xlabel('Voltaje [V]');
ylabel('Corriente [A]');

```

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%
```

```

v=[0 0.5 1 1.5 2 2.5 3 3.5 4 4.5 5 5.5 6 6.5 7 7.3 7.4 7.5 7.6 7.7 7.8 7.9 8 9 10 ];
i=[0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0.00001 0.0001 0.0001 0.003 0.0033 0.0034
0.0035 0.0036 0.0037];
figure(9);
plot(v,i,'or',v,i,'-k');
grid on;
title('Deposito KNN');
legend('Area de contacto Cuadrada 8mm2');
xlabel('Voltaje [V]');
ylabel('Corriente [A]');

```

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%
```

Apéndice C

Código Matlab. Graficas de Voltajes de conmutación y áreas de contacto

```
clear all;
close all;
A=[1.3973 1.6799 1.9154 2.4649 3.1871 5 6 7 8 9 ];
v=[12 11 11 10 10 7.4 7.4 7.4 7.39 7.38];
figure(1);
c=polyfit(A,v,4);
yy=polyval(c,A);
plot(A,v,'ok',A,v,'-r');
grid on;
title('Areas y Voltaje de Conmutacion deposito de KNN');
xlabel('Área[mm²]');
ylabel('Voltaje de Conmutacion [V]');
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
A=[1.3973 1.6799 1.9154 2.4649 3.1871 5 6 7 8 9 ];
v=[1 1 1 1 1 .8 .75 .7 .6 .55];
figure(2);
c=polyfit(A,v,4);
yy=polyval(c,A);
plot(A,v,'ok',A,v,'-b');
grid on;
title('Areas y Voltaje de Conmutacion deposito de ZnO');
xlabel('Área[mm²]');
ylabel('Voltaje de Conmutacion [V]');
```

Apéndice D

Código Matlab en C.A

Código Matlab para procesamiento de datos en C.A

Se presentan a continuación los códigos que se utilizaron para el análisis de datos en Matlab, el cual el primero es para que Matlab reconozca los archivos del osciloscopio Tektronix y así generar una función para abrir los archivos,

```
function[ds] = read_tektronix_csv( filename )
%READ_TEKTRONIX_CSV Reads an tektronix oscilloscope .CSV file into a struct
%
% DATA = READ_TEKTRONIX_CSV(FILENAME) returns a struct as DATA with all
% parameters read from the file with FILENAME. Each parameter read from
% the file becomes a field in the struct, with the time and samples
% vectors stored as TIME and VALUES.
% TIME and VALUES are converted and stored as double with STR2DOUBLE.
% Setup parameters are converted to double. If STR2DOUBLE returns NAN
% for a particular parameter, its value is stored as a string.
%
% Example usage:
% data = read_tektronix_csv('F0000CH1.CSV');
% plot(data.time, data.values)
% xlabel(data.Horizontal_Units)
% ylabel(data.Vertical_Units)
% title(data.Source)
%
% Discover additional parameters with: fieldnames(data) or disp(data)
%
% Notes: Spaces in setup parameters are replaced with underscores to form
%       valid struct fieldnames.
%       Multi-channel captures are stored/read from separate files.
% Tested with files created on a TDS2000 series Tektronix Oscilloscope
% File format:
% column 1 contains headers for the setup parameters, where
% column 2 contains the setup values
% column 3 is empty
% column 4 is the time vector (relative to the trigger)
% column 5 is the samples vector
%
% Created by W VISSER, DECEMBER 2013
[fid message] = fopen(filename);
if fid <0
    error(['Unable to open file: ' message]);
return;
```

```

end
%build data_struct
line = 0;
ds.time = zeros(2500,1); % pre-allocate the default amount of space
ds.values = zeros(2500,1); % for speed improvements
%read each line from the file, one by one
while 1
    s = fgetl(fid);
    %break at EOF
    if ~ischar(s), break, end;
    line = line + 1;
    % break string into columns
    [c1, remain] = strtok(s, '');
    [c2, remain] = strtok(remain, '');
    [c3, remain] = strtok(remain, '');
    [c4, remain] = strtok(remain, '');
    [c5, remain] = strtok(remain, '');

    if ~isempty(c1)
        % convert to number if possible
        temp = str2double(c2);
        if ~isnan(temp)
            c2 = temp;
        end
        ds.(strrep(c1, '_', '_')) = c2;
    end
    if ~isempty(c3)
        warning('unexpected data in column 3 at line %d: %s',line, c3)
    end
    ds.time(line) = str2double(c4);
    ds.values(line) = str2double(c5);
    if ~isempty(remain)
        warning('unexpected data after column 5 at line %d: %s',line, c3)
    end
end
end
% if for some reason, the file contains less than the pre-allocated default
% amount of samples, trim the vectors. The vectors will auto-grow if needed
if line < 2500
    ds.time = ds.time(1:line);
    ds.values = ds.values(1:line);
end
end
function [token, remain] = strtok(str, del)
%STRTOK Nested function override MATLAB built-in strtok.
% Does not group consecutive delimiters as one delimiter,
% so that empty tokens are returned as an empty string
k = strfind(str,del);
if k>0
    token = str(1:k-1);
    remain = str(k+1:end);
else
    token = str;
    remain = "";
end
end
end
end

```

El siguiente código fue utilizado para procesar las señales obtenidas en el osciloscopio como la integración, derivada de los vectores obtenidos en las señales y la función de la memristancia.

```

clear all;
close all;

A = read_tektronix_csv('F0010CH1.CSV');
B = read_tektronix_csv('F0010CH2.CSV');

V=A.values
I=B.values
t=A.time
%Integracion del Voltaje
phi=cumtrapz(V);
y2=max(phi);
y1=min(phi);
offsetp=y2+y1;
phi=phi-offsetp/2;
phi=phi/80;

%Integracion de la Corriente
q=cumtrapz(I);
q2=max(q);
q1=min(q);
offsetq=q2+q1;
q=q-offsetq/2;
q=q/80;

%Funcion de la memristencia y grafica promediada de flujo vs carga
figure(5)
c=polyfit(q,phi,3);
yy=polyval(c,q);
plot(q,phi,'g',q,yy,'k');
legend('Datos experimentales','Aproximacion Polinomial')
xlabel('Carga(C)')
ylabel('Flujo(Wb)')
title('Flujo vs Carga f=100Hz')
grid on;
gg=polyder(c);
R=polyval(gg,q);

%Grafica de La Voltaje y flujo con respecto al tiempo
figure(1)
plot(t,V,'-',t,phi,'-')
legend('Voltaje','Flujo')
xlabel('Tiempo(s)')
ylabel('Voltaje(V) & Flujo(Wb)')
title(' Voltaje & Flujo ')
ax = gca; ax.FontSize = 9;
grid on

%Grafica de La corriente y Carga con respecto al tiempo
figure(2)

```

```

plot(t,I,'-',t,q,'-')
legend('Corriente','Carga')
xlabel('Tiempo(s)')
ylabel('Corriente(A)& Carga(C)')
title(' Corriente & Carga ')
ax = gca; ax.FontSize = 9;
grid on

%Grafica de La carga y flujo con respecto al tiempo
figure(3)
plot(t,q,'-',t,phi,'-')
legend('Carga','Flujo')
xlabel('Tiempo(s)')
ylabel('Carga(C)& Flujo(Wb)')
title(' Carga & Flujo ')
ax = gca; ax.FontSize = 9;
grid on

%Grafica funcion de la memristancia
figure(4);
plot(q,R,'r');
grid on;
title('Función de Memristancia');
xlabel('Carga [C]');
ylabel('Memristancia [Ohms]');

```

Referencias y bibliografía

- [1] L. Chua. "Memristor-The missing circuit element". *IEEE Transactions on*, vol. 18, Issue 5, pp.507-519, 1971.
- [2] G.Gandhi, V. Aggarwal, and L. Chua, "Coherer is the elusive memristor", *IEEE International Symposium on Circuits and Systems (ISCAS)*, 2014.
- [3] J. C. García-Paniagua and P. R. Pérez-Alcázar, "Memristor based on the contact of two metal balls", *IEEE Sensors Journal*, vol 18, Issue 19, 2018.
- [4] M.N. Koryazhkina, S.V. Tikhov, A.I. Belov, "Bipolar resistive switching in metal-insulator-semiconductor nanostructures based on silicon nitride and silicon oxide", *Journal of Physics, Conference Series*, Vol. 993, conference 1, 2018.
- [5] S.V. Tikhov, O.N. Gorshkov, I.N, Antonov, A.P. Kasatkin, "The forming process in resistive-memory elements based on metal-insulator-semiconductor structures", *Technical Physics Letters* 40, Issue. 10, pp. 837-840, 2014.
- [6] S.V. Tikhov, O.N, Gorshkov, M.N. Koryazhkina, "Light-induced resistive switching in silicon-based metal-insulator-semiconductor structures"; *Technical Physics Letters* 42, Isuu. 5, pp. 536-538, 2016.
- [7] X. Jiang, Z. Ma, H. Yang, J. Yu, "Nanocrystalline Si pathway induced unipolar resistive switching behavior from annealed Si-rich SiNx/SiNy multilayers" *Journal of Applied Physics*, vol. 116, pp.123705(1-5), 2014.
- [8] S. Kim, M.H. Kim, et. al.; "Bias Polarity Dependent Resistive Switching Behaviors in Silicon Nitride-Based Memory Cell" *IEICE Trans. Electron.* E 99-C 547, 2016.
- [9] Kim S, Cho S, Ryoo K-C and Park B-G; "Effects of conducting defects on resistive switching characteristics of SiNx-based resistive random-access memory with MIS structure"; *J. Vac. Sci. Technol*, B 33 062201, 2015.
- [10] S. Kim, S. Jung, M.H. Kim, S. Cho, Park, "Gradual bipolar resistive switching in Ni/Si₃N₄/n+-Si resistive-switching memory device for high-density integration and low-power applications", *Solid-State Electronics*, vol.114, pp. 94-97, 2015.
- [11] A.E. Berdnikov, Gusev V N, et. al.; "Conductivity switching effect in MIS structures with silicon-based insulators, fabricated by low-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition methods"; *Semiconductors Springer*, 47 pp. 641, 2013.
- [12] L.O. Chua, S.M. Kang, "Memristive devices and systems", *Proceedings of the IEEE*, vol. 64, issue.2, pp.209-223,1976.
- [13] F. A. Buot, A. K. Rajagopal "Binary information storage at zero bias in quantum well diodes", *Journal of Applied Physics*, vol.76, pp.5552-5560 ,1994.
- [14] D. Strukov, G. Snider, D. Stewart, R. Williams, "The missing memristor found"; *Nature*, vol.453, pp. 80-83, 2008.
- [15] G.Dearnaley, A. M, Stoneham, D. V. Morgan,"Electrical phenomena in amorphous oxide films", *Reports on Progress in Physics*, vol.33, pp.1129-91,1970.
- [16] D. Panda, T. Y. Tsegun,"Perovskite oxides as resistive switching memories: A review", *Ferroelectrics*, vol.471, pp.23-64, 2014.

- [17] H.D. Kim, H. M. an, K. C. kim, Y. Seo, K. H. Nam, H. B. Chung, E.B. Lee, "Large resistive-switching phenomena observed in Ag/Si₃N₄/Al memory cells", *Semiconductor Science and Technology*, vol. 25, pp. ,2010.
- [18] A.L. Lacaita, D.J. Wouters, "Phase-change memories", *Physica Status Solidi-Aplications and Materials Science*, vol. 205, pp. 2281-97, 2008.
- [19] I. Valov, M.N. Kozicki. "Cation-based resistance changememory", *Journal of Physicsm,D-Applied Physics*, vol.46, pp. , 2013.
- [20] J.C. Scott, L.D. Bozano,"Nonvolatile memory elements based on organic materials", *Advanced materials*. Vol19, pp. 1452-63, 2007.
- [21] M.J. Lee, S. Lee, T.Q. Noh, "Resistive switching phenomena: A review of statistical physics approaches", *Applied PhysicsReviews*, vol. 2, issue .3 ,2015.
- [22] G. Su Park, X. Shu Li, "Observation of electric-field induced Ni filament channels in polycrystalline NiO_x film", *Applied Physics Letters*, vol.91, issue.22, pp. 222103-222103-3, 2007.
- [23] K. Fujiwara, T. Nemoto, M.J. Rozenberg, Y. Nakamura, H. Takagi, "Resistance switching and formation of a conductive bridge in metal/binary oxide/metal structure for memory devices", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol.47, pp.6266-6271, 2008.
- [24] R.M. Fano, L. J. Chu, R. B. Adler, "The Sinusoidal State", in *Electromagnetic Fields, Energy, and Forces*. John Wiley. Nueva York, EEUU.1960, pp. 317-373.
- [25] S. Adhikari, P. Maheshwar, H. Kim, L. Chua, "Three Fingerprints of Memristor", *IEEE Transactions on Circuits and Systems I: Regular Papers*, pp. 3008- 3021, 2013.
- [26] Z. Biolek, D. Biolek, V. Biolkova; "Computation of the Area of Memristor Pinched Hysteresis Loop", *IEEE Transactions on Circuits and Systems II: Express Briefs*, vol. 59, Issu. 9, pp. 607-611, 2012.
- [27] Akihito Sawa, "Resistive switching in transition metal oxides", *Materials today*, vol.11, pp. 28-36, June 2008.
- [28] M. J. Madou, "Dry Etching", in *Fundamentals microfabrication and Nanotechnology volume II*, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton London NY, 2018, pp.155-214.
- [29] H. Adachi, K. Wasa, "Thin Films and Nanomaterials", in *Handbook of Sputter Deposition Technology: Fundamentals and Applications for Functional Thin Films, Nano-Materials and MEMS: Second Edition*, 2012, pp. 3–39.
- [30] D. M. Mattox, "Sputtering Configurations", in *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD): Film Formation, Adhesion , Surface preparation and contamination control*, NOYES PUBLICATIONS, 1998, pp. 354–363.
- [31] R. Eason , "Pulse Laser Deposition of Complex Materials" , in *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, Wiley-Interscience, New York, 1994, pp. 3-28.
- [32] J. Wang, Y. K. Yap, "Growth of adhesive cubic phase boron nitride films without argon ion bombardment", *Diamond and Related Materials*, vol.15, pp. 444–447, 2006.
- [33] M.K. Baig, A. Shahid, B. Shazia, S. Riaz, S. Naseem, H. Soleimani, N. Yahya, "Pulsed laser deposition of SmCo thin films for MEMS applications", *Journal of applied research and technology*,vol.14, pp. 287-292, 2016.