



INAOE

**Estudio y Simulación de Estructuras Basadas en ZnO
y Si para su Aplicación en Dispositivos de
Conmutación Resistiva Bipolar**

por

M.Cs. Juan Federico Ramirez Rios

Tesis sometida como requisito parcial para obtener el grado de

**DOCTOR EN CIENCIAS EN LA ESPECIALIDAD DE
ELECTRÓNICA**

en el

Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica

Agosto de 2024

Tonantzintla, Puebla

Supervisado por:

Dr. Alfredo Morales Sánchez

Investigador Titular del INAOE

Dr. Sergio Pérez García

Investigador Titular del CIMAV

©INAOE 2024

Derechos reservados

El autor otorga al INAOE el permiso de reproducir
y distribuir copias de esta tesis en su totalidad o
en partes mencionando la fuente



Resumen

En este trabajo se realizó el estudio de la desoxidación-oxidación de materiales compuestos por subóxido de silicio (SiO_x) y óxido de zinc (ZnO) de cara a la aplicación y simulación de dispositivos de conmutación resistiva (CR). De este modo, el uso del ZnO en conjunto con nanocristales de silicio (Si-NCs) permitió la CR bipolar debido a la formación/ruptura de filamentos conductivos (FC).

Inicialmente, utilizando los resultados obtenidos para multicapas $\text{SiO}_2/\text{Si-NCs}$ previamente caracterizados en nuestro grupo de investigación, se simularon las curvas corriente-voltaje con comportamiento de CR bipolar a través del modelado en dos dimensiones (2D) de la generación y recombinación de vacancias de oxígeno (V_o). Para las simulaciones semi-empíricas de este proceso estocástico se implementó el método de Monte Carlo cinético (kMC). Para esto se propuso el cálculo del estado resistivo a partir de la configuración de vacancias de oxígeno (CV_o) y los Si-NCs fueron modelados como aglomerados de V_o fijas.

A continuación, se depositaron películas de ZnO por RF Sputtering a diferentes temperaturas de sustrato. Después de un estudio previo de las propiedades cristalográficas y de emisión de luz, un conjunto de películas de ZnO se recocieron térmicamente en ambiente de nitrógeno para investigar los cambios estructurales que dan lugar a la formación de defectos. Dicho análisis se realizó a través de técnicas de fotoluminiscencia (FL), difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (XPS). De estos, se evidenció un cambio de la concentración de defectos asociadas con las V_o y una emisión lumínica centrada en el visible, dependiente de la temperatura de depósito y principalmente del recocido térmico. Posteriormente, con estas películas de ZnO se fabricaron dispositivos para obtener la CR de sus curvas

corriente-voltaje. Estos datos fueron analizados y simulados en tres dimensiones (3D) para estudiar la CR bipolar de dispositivos compuestos por un solo tipo de óxido.

Luego se estudiaron películas de ZnO y Si depositados por RF Co-sputtering variando tanto la potencia del blanco de Si, como su posterior tiempo de tratamiento térmico. Para este análisis se emplearon caracterizaciones de FL, espectroscopia de transmitancia (UV-Vis) y microscopia de transmisión de electrones a alta resolución (HRTEM) logrando así obtener Si-NCs embebidos en matrices de ZnO (ZnO+Si-NCs). Así, con la configuración del óxido ZnO+Si-NCs se fabricaron dispositivos para el análisis de la CR bipolar de sus curvas corriente-voltaje. Después, usando estos resultados se propuso otro método de Monte Carlo en 3D para calcular el tamaño y distancia entre los Si-NCs embebidos aleatoriamente en la matriz de ZnO. Por último, se analizaron simulaciones en 3D de la CR bipolar del óxido ZnO+Si-NCs permitiendo de este modo explicar algunos fenómenos experimentales.

Abstract

In this work, the study of the deoxidation-oxidation of materials composed of silicon suboxide (SiO_x) and zinc oxide (ZnO) was carried out for the application and simulation of resistive switching (RS) devices. Thus, the use of ZnO in conjunction with silicon nanocrystals (Si-NCs) enabled bipolar RS due to the formation/breakup of conductive filaments (CF).

Initially, using the results obtained for $\text{SiO}_2/\text{Si-NCs}$ multilayers previously characterized in our research group, current-voltage curves with bipolar RS behavior were simulated through two-dimensional (2D) modeling of oxygen vacancy (V_o) generation and recombination. For the semi-empirical simulations of this stochastic process, the kinetic Monte Carlo (kMC) method was implemented. For this, the calculation of the resistive state from the configuration of oxygen vacancies (CV_o) was proposed and the Si-NCs were modeled as fixed V_o agglomerates.

Subsequently, ZnO films were deposited by RF Sputtering at different substrate temperatures. After a previous study of crystallographic and light emission properties, a set of ZnO films were thermally annealed in nitrogen environment to investigate the structural changes leading to defect formation. Such analysis was performed through photoluminescence (PL), X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) techniques. From these, a change in the defect concentration associated with the V_o and a light emission centered in the visible, dependent on the deposition temperature and mainly on thermal annealing, was evidenced. Subsequently, devices were fabricated with these ZnO films to obtain the RS of their current-voltage curves. These data were analyzed and simulated in three dimensions (3D) to study the bipolar RS of devices composed of a single type of oxide.

ZnO and Si films deposited by RF Co-sputtering were studied by varying both the Si target power and its subsequent heat treatment time. For this analysis, PL characterization, transmittance spectroscopy (UV-Vis) and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) were used to obtain Si-NCs embedded in ZnO matrices (ZnO+Si-NCs). Thus, with the ZnO+Si-NCs oxide configuration, devices for bipolar RS analysis of their current-voltage curves were fabricated. Then, using these results another 3D Monte Carlo method was proposed to calculate the size and distance between the Si-NCs randomly embedded in the ZnO matrix. Finally, 3D simulations of the bipolar RS of the ZnO+Si-NCs oxide were analyzed thus allowing us to explain some experimental phenomena.

Agradecimientos

Agradezco al Estado de México y a su Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por su apoyo a través de la beca de Doctorado durante estos 4 años.

Como estudiante extranjero, siempre conté con el apoyo del Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica (INAOE) así como de la comunidad de la localidad Santa María Tonantzintla en el municipio de San Andrés Cholula, estado de Puebla. También agradezco al personal Técnico de los laboratorios de Microelectrónica del INAOE y de Síntesis de Películas Delgadas del Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), unidad Monterrey.

A mi madre Ana Rios y mi hermana Valentina Botón, son mi inspiración para avanzar en mi carrera profesional y nunca lograre recompensarlas por su apoyo.

A mis asesores, el Dr. Alfredo Morales (INAOE) y el Dr. Sergio Pérez (CIMAV), su paciencia y orientación fueron imprescindibles para el desarrollo de este trabajo de investigación científica. A mis compañeros de nuestro Grupo de Investigación: la Dr. Karla Flores, Dr. Liliana Palacios, el Dr. José Avilés, el Dr. Braulio Palacios y el M.Cs. Miguel Martinez.

Agradezco a mis amigos, especialmente a Carlos Pelcastre, Iván Pelcastre e Iván Barros, compartir el mismo hogar permitió que las risas nunca faltarán.

Tabla de contenido

Resumen	3
Abstract	5
Agradecimientos	7
Lista de Figuras	10
Lista de Tablas	17
Lista de Abreviaciones y Símbolos	18
1. Introducción	25
1.1. Definición y aplicaciones de las memorias de conmutación resistiva	25
1.1.1. Definición de memorias de conmutación resistiva	25
1.1.2. Aplicación de las memorias de conmutación resistiva para almacenar información	27
1.1.3. Aplicación de las memorias de conmutación resistiva para el hardware de computación neuromórfica.....	28
1.2. Antecedentes del uso de SiO _x y ZnO en memorias de conmutación resistiva	29
1.3. Antecedentes de la simulación de memorias de conmutación resistiva.....	31
1.4. Antecedentes sobre la luminiscencia de ZnO y SiO _x	33
1.4.1. Propiedades del ZnO	33
1.4.2. Confinamiento cuántico	37
1.4.3. Transferencia de energía resonante entre defectos del ZnO y Si-NCs	39
1.5. Resumen de los antecedentes	41
1.6. Objetivos del trabajo de investigación	42
1.6.1. Objetivo general	42
1.6.2. Objetivos Específicos	42
2. Metodología	43
3. Simulación de la desoxidación-oxidación durante la conmutación resistiva bipolar y conducción de carga eléctrica.....	45
3.1. Transporte de iones de oxígeno.....	45
3.2. Modelado mediante método de Monte Carlo cinético de la generación y recombinación de vacancias de oxígeno durante la conmutación resistiva bipolar	47
3.3. Mecanismos semi-empíricos de la conducción de carga eléctrica.....	52
4. Propuesta de simulación semi-empírica de la conmutación resistiva bipolar en óxidos con nanocristales.....	54

4.1.	Cálculo semi-empírico de la corriente usando configuraciones de vacancias de oxígeno y mecanismos de conducción de carga eléctrica	54
4.2.	Implementación de la limitación de corriente a la simulación de conmutación resistiva bipolar	58
4.3.	Modelado de nanocristales como vacancias de oxígeno fijas	59
4.4.	Propuesta semi-empírica para simular la configuración de nanocristales embebidos en un óxido	61
5.	Resultados.....	64
5.1.	Proceso 1: Simulación de memorias de conmutación resistiva bipolar compuestas por multicapas SiO ₂ /Si-NCs	64
5.1.1.	Simulación en 2D de la memoria de conmutación resistiva bipolar con una bicapa SiO ₂ /Si-NCs.....	67
5.1.2.	Simulación en 2D de la memoria de conmutación resistiva bipolar con tres bicapas SiO ₂ /Si-NCs.....	73
5.2.	Proceso 2: Estudio de la generación de vacancias de oxígeno durante la fabricación de películas de ZnO	80
5.3.	Proceso 3: Caracterización y simulación en 3D de la memoria de conmutación resistiva con película de ZnO	90
5.3.1.	Caracterización de la película de ZnO usada para memorias de conmutación resistiva bipolar.....	90
5.3.2.	Simulación en 3D de la memoria de conmutación resistiva bipolar ZnO	96
5.4.	Proceso 4: Caracterización y simulación en 3D de memorias de conmutación resistiva bipolar de ZnO y nanocristales de silicio conseguidos por Co-sputtering	105
5.4.1.	Caracterización de la película de ZnO+Si usada para memorias de conmutación resistiva bipolar.....	105
5.4.2.	Simulación de Monte Carlo para obtener la configuración de Si-NCs de la memoria de conmutación resistiva bipolar ZnO+Si-NCs	117
5.4.3.	Simulación en 3D de la conmutación resistiva bipolar para la MCR ZnO+Si-NCs	119
5.5.	Comparación entre las estructuras analizadas.....	130
6.	Conclusiones	134
	Apéndice A: Proceso de fabricación de dispositivos MOS basados en ZnO	136
	Apéndice B: Intentos de emulación del primer RESET de la MCR ZnO+Si-NCs...	140
	Referencias	147

Lista de Figuras

Figura 1: Principales estados de una MCR basada en la formación de FCs. (a) Estado FRESCO donde no se ha aplicado estrés eléctrico, (b) estado LRS/ON con filamentos conductivos completos y (c) estado HRS/OFF con filamentos conductivos incompletos (d) estado LRS/ON con posibles nuevos FCs completos.	26
Figura 2: Modos de conmutación resistiva: (a) modo bipolar, (b) modo unipolar.....	27
Figura 3: (a) Memoria de compuerta flotante, requiere voltaje entre compuerta y sustrato para su programación, y corriente entre fuente y drenaje para su lectura. (b) MCR, solo utiliza dos electrodos tanto para su escritura (por medio del voltaje) como para su lectura (por medio de la corriente).	28
Figura 4: Emulación de la sinapsis neuronal a través de una MCR	29
Figura 5: Estructuras cristalinas del ZnO (a) Rocksalt, (b) Zinc blenda y (c) wurtzita. Los círculos blancos indican átomos de Zn y los negros oxígeno [45].....	34
Figura 6: Estructura wurtzita del ZnO: (a) Estructura hexagonal completa, (b) Parte de la estructura hexagonal donde se señalan las distancias interatómica b y b_1 , (c) Planos cristalinos característicos de la estructura hexagonal [45]	35
Figura 7: (a) Primera zona de Brillouin en el espacio recíproco de la fase cristalina hexagonal del ZnO [55], (b) Estructura de bandas de la estructura wurtzita del ZnO calculada por aproximación de densidad local, el band gap directo mostrado está sobreestimado por encima del E_g experimental de ~ 3.37 eV [45].....	36
Figura 8: Transiciones a través de defectos en la estructura wurtzita del ZnO.....	37
Figura 9: Niveles discretos presentes debido al confinamiento cuántico tanto para electrones y huecos	38
Figura 10: Transferencia de energía de resonancia de Förster desde defectos del ZnO a niveles inducidos por el confinamiento cuántico de Si-NCs. También se incluye la interfaz SiO_x entre ambos materiales.....	40
Figura 11: Antecedentes del SiO_x y del ZnO.....	41
Figura 12: Metodología seguida durante el trabajo de investigación.....	44
Figura 13: Modelo de puntos-iónicos rígidos para simular el arrastre de iones de oxígeno a través de barreras de potencial: (a) Modo bipolar: Con material oxidable en el electrodo izquierdo. (b) Modo unipolar: Con material no oxidable en el electrodo izquierdo.....	46
Figura 14: Proceso de desoxidación-oxidación en 2D durante (a) Generación de V_O y (b) recombinación de V_O . Estos procesos se dan gracias a la diferencia de potencial entre el electrodo izquierdo V_L y el electrodo derecho V_R	48
Figura 15: Generación de una vacancia de oxígeno en el sitio (i, j)	49

Figura 16: (a) Recombinación exitosa entre un ion de oxígeno y una vacancia en el sitio $(4, j)$. (b) Recombinación no exitosa de la vacancia de oxígeno ubicada en el sitio $(4, j)$ debida a la alta velocidad del O_{ion}	51
Figura 17: Algoritmo del proceso estocástico de la CR bipolar por cada sitio i, j	52
Figura 18: Mecanismos de conducción para memoria de conmutación bipolar: (a) Poole-Frenkel durante el estado OFF y (b) Limitación de corriente por carga espacial durante el estado de ON.	53
Figura 19: (a) Comportamiento ideal del estado N_S durante el barrido del voltaje ($V_L - V_R$). (b) Pre-factores propuestos para relacionar N_S con los diferentes mecanismos de conducción de carga a HRS (OFF) y LRS (ON)	56
Figura 20: kMC propuesto usando CV_O para calcular la corriente I en cada paso de voltaje del ciclo de la CR bipolar	57
Figura 21: Algoritmo para la implementación de la limitación de corriente	59
Figura 22: Proceso de desoxidación-oxidación en 2D incluyendo NCs formados por V_O fijas durante: (a) Generación de V_O y (b) recombinación de V_O . Estos procesos se dan gracias a la diferencia de potencial entre el electrodo izquierdo VL y el electrodo derecho VR	60
Figura 23: (a) Escalón de corriente constante debido al bloqueo de Coulomb. (b) Configuración de dos NCs colineales y paralelos al campo eléctrico F . Estos forman un capacitor de placas paralelas con carga Q	61
Figura 24: Método de Monte Carlo (MC) para conseguir la CV_O fijas en 3D con n NCs esféricos de volumen V_{NC} y distancia promedio $tnp - np$ entre NCs cercanos y colineales paralelos al eje y	63
Figura 25: (a) MCR con estructura multicapa $SiO_2/Si-NCs$ (6 nm de diámetro/6 nm de espesor) con capa superior de SiO_2 (10 nm de espesor). (b) Imagen de la multicapa $SiO_2/Si-NCs$ conseguida mediante HRTEM tomado de [85]......	65
Figura 26: Simulación de las CV_O en 2D de la MCR $1x(SiO_2/Si-NCs)$, los sitios color naranja son V_O , los azules son V_O fijas que emulan los Si-NCs de 6 nm de diámetro. Los estados mostrados son: (a) Estado FRESCO con las V_{Oinit} distribuidas aleatoriamente. (b) Estado LRS u ON después del FORMING. (c) Estado HRS u OFF después del RESET. (d) Estado ON después del SET.....	68
Figura 27: Dispositivo MCR $1x(SiO_2/Si-NCs)$. Ciclo de CR bipolar: (a) Simulación de $NS - V$, dentro del recuadro $j = 1MGj - V$ y $VO - V$. (b) Experimento y simulación de $logI - V$. Barrido 1 desde 0.0 a 4.2 V, barrido 2 desde 4.2 a 0.0 V, barrido 3 desde 0.0 a -4.0 V, barrido 4 desde -4.0 a 0.0 V y barrido 5 desde 0.0 a 3.0 V..	69
Figura 28: CV_O obtenidas a partir de la simulación de la MCR $1x(SiO_2/Si-NCs)$ durante los barridos de voltaje negativo para alcanzar el proceso de RESET. También se especifican la temperatura debida al calentamiento de Joule (TJ), la distancia que pueden recorrer los O_{ion} (vt), el voltaje ($VL - VR$), el estado resistivo (NS) y la corriente del dispositivo (I): (a) En -3.2 V durante el barrido 3 de la Figura 27(b).	

(b) En el máximo voltaje negativo, -4.0 V. (c) A -3.2 V durante el barrido 4 de la Figura 27(b). (d) En el $V_{RESET} = -3.1$ V durante el barrido 4.....	71
Figura 29: Valores de los factores exponenciales de la ecuación (11) para la simulación de la P_{ijR} durante los barridos 3 y 4 del RESET de la MCR $1x(\text{SiO}_2/\text{Si-NCs})$ (zonas verdes en la Figura 27).....	73
Figura 30: Simulación de las CV_O en 2D de la MCR $3x(\text{SiO}_2/\text{Si-NCs})$, los sitios color naranja son V_O , los azules son V_O fijas que emulan los Si-NCs de 6 nm de diámetro. Los estados mostrados son: (a) Estado FRESCO con las V_{Oinit} distribuidas aleatoriamente. (b) Estado LRS u ON después del FORMING. (c) Estado HRS u OFF después del RESET. (d) Estado ON después del SET.....	74
Figura 31: Dispositivo MCR $3x(\text{SiO}_2/\text{Si-NCs})$. Ciclo de CR bipolar: (a) Simulación de $NS - V$, dentro del recuadro $j = 1MGj - V$ y $VO - V$; (b) experimento y simulación de $\log I - V$. Barrido 1 desde 0.0 a 5.1 V, barrido 2 desde 5.1 a 0.0 V, barrido 3 desde 0.0 a -3.9 V, barrido 4 desde -3.9 a 0.0 V y barrido 5 desde 0.0 a 3.6 V..	75
Figura 32: Simulación de las CV_O para la MCR $3x(\text{SiO}_2/\text{Si-NCs})$ antes y durante un nivel resistivo intermedio durante el proceso de FORMING: (a) Antes del nivel resistivo intermedio. (b) Durante el nivel resistivo intermedio.	78
Figura 33: Simulaciones de la MCR $3x(\text{SiO}_2/\text{Si-NCs})$ con tres CV_O iniciales. La configuración C1 si los Si-NCs están alineados horizontalmente sin V_O iniciales, la configuración C2 si los Si-NCs no están alineados horizontalmente sin V_O iniciales y la configuración C3 si los Si-NCs no están alineados horizontalmente y con V_O iniciales en la interfaz $\text{SiO}_2 \text{Si-NC}$	78
Figura 34: Película de ZnO depositado por RF sputtering.....	80
Figura 35: XPS de película de ZnO depositada a 700 °C sobre cuarzo: (a) Composición atómica. (b) Espectro de energía de enlace para Zn2p en la superficie, mitad de la película y cerca al sustrato de cuarzo.	81
Figura 36: XRD de película de ZnO depositada a diferentes temperaturas de sustrato: (a) Depósito a 100 °C. (b) Depósito a 300 °C. (c) Depósito a 500 °C. (d) Depósito a 700 °C.....	82
Figura 37: Aproximación USDM para películas de ZnO depositadas a diferentes temperaturas por RF sputtering.....	84
Figura 38: Relación entre la altura de la estructura hexagonal c , el tamaño de cristal D y el estrés σ de la película de ZnO depositada a diferentes temperaturas	85
Figura 39: Fotoluminiscencia de película de ZnO a diferentes temperaturas del sustrato durante el depósito por RF sputtering.....	86
Figura 40: XRD de muestra de ZnO depositado a 700 °C después de tratamiento térmico en ambiente de nitrógeno durante 2 h: (a) a 900 °C y (b) a 1000 °C.....	87
Figura 41: Fotoluminiscencia de la muestra de película de ZnO depositada a 700 °C con tratamiento térmico a 900 y 1000 °C durante 2 horas (a) sin normalizar y (b) normalizada.	88

Figura 42: Comparación de intensidad de los picos (103) respecto a (002) del XRD y la relación entre los máximos en el visible y en el UV de la FL sin y con tratamiento térmico de 2 horas del ZnO depositado a 700 °C.	89
Figura 43: Gráfica de Tauc suponiendo transición permitida directa para la película de ZnO tratada térmicamente a 1000 °C durante 5 minutos y 2 horas.	91
Figura 44: FL de película de ZnO depositado a 500 °C por RF sputtering y con tratamiento térmico a 1000 °C durante 5 minutos y 2 horas.	92
Figura 45: Dispositivo de MCR ZnO usada para mediciones $\log I - V$	93
Figura 46: Gráficas $\log I - V$ experimentales para los dispositivos MOS con ZnO como óxido y tratados térmicamente durante 5 min y 2 h a 1000 °C.	94
Figura 47: Gráficas $\log I - V$ experimentales de 4 ciclos de CR bipolar para la MCR ZnO.....	95
Figura 48: Sistema coordinado para la simulación en 3D de una muestra de $N \times M \times P$ sitios con espesor $L = P \times a$	97
Figura 49: (a) Gráficas $\log I - V$ del segundo ciclo de CR bipolar empleando factores de ajuste de corriente sin rectificaci3n ($KLRS+ = KLRS -$ y $KHRS+ = KHRS -$). Las zonas etiquetadas con (b), (c) y (d) corresponden a las CV_0 mostradas al lado derecho. (b) CV_0 del estado OFF antes del SET, los sitios en color naranja son V_0 . (c) CV_0 del estado ON despu3s del SET. (d) CV_0 del estado OFF despu3s del RESET.	100
Figura 50: Experimento y simulaci3n de $\log I - V$ para MCR ZnO empleando factores de ajuste de corriente con rectificaci3n ($KLRS+ \neq KLRS -$ y $KHRS+ \neq KHRS -$). Las zonas etiquetadas con (a), (b), (c) y (d) corresponden a CV_0 que se analizaran m3s adelante. Los ciclos mostrados son: (a) Primer ciclo con barrido de voltaje hasta $V_{max} = 7.0$ V. (b) Segundo ciclo con barrido de voltaje hasta $V_{max} = 10.0$ V. (c) Tercer ciclo con barrido de voltaje hasta $V_{max} = 10.0$ V. (d) Cuarto ciclo con barrido de voltaje hasta $V_{max} = 12.0$ V.	101
Figura 51: Algunas CV_0 de la simulaci3n en 3D del primer ciclo de CR bipolar de la MCR ZnO. Al lado derecho de cada CV_0 en 3D se muestra uno de sus planos. En este y los dem3s ciclos se suponen factores de ajuste de corriente con rectificaci3n ($KLRS+ \neq KLRS -$ y $KHRS+ \neq KHRS -$). Los estados mostrados son: (a) Estado FRESCO con 150000 V_0 ubicadas aleatoriamente. (b) Estado ON a $V_{max} = 7.0$ V. (c) Estado ON antes del RESET. (d) Estado OFF despu3s del RESET.	103
Figura 52: Algunas CV_0 de la simulaci3n en 3D del tercer ciclo de CR bipolar de la MCR ZnO. Los estados mostrados son: (a) Estado OFF. (b) Estado ON a $V_{max} = 10.0$ V. (c) Estado ON antes del RESET. (d) Estado OFF a $V_{min} = -7.0$ V.	104
Figura 53: Algunas CV_0 de la simulaci3n en 3D del cuarto ciclo de CR bipolar de la MCR ZnO. Los estados mostrados son: (a) Estado OFF. (b) Estado ON a $V_{max} = 12.0$ V. (c) Estado ON antes de intentar el RESET. (d) Estado ON a $V_{min} = -7.0$ V.	105

Figura 54: Película de ZnO+Si conseguida por medio de la técnica de Co-sputtering.	106
Figura 55: Hipótesis de Tauc para la transición de electrones [99]	107
Figura 56: Gráficas de Tauc para las películas ZnO+Si sin T.T.: (a) Para $V_{Si}/V_{ZnO} = 0.75$ suponiendo transición indirecta permitida y directa prohibida. (b) Para $V_{Si}/V_{ZnO} = 1.00$ suponiendo transición indirecta y directa prohibida. (c) Para $V_{Si}/V_{ZnO} = 1.25$ suponiendo transición indirecta y directa prohibida.	108
Figura 57: Fotoluminiscencia de las películas ZnO+Si con T.T. de 5 minutos y 2 horas.	110
Figura 58: Gráficas $\log I - V$ experimentales para los dispositivos MOS con ZnO+Si como óxido y tratados térmicamente durante 5 min y 2 h a 1000 °C	112
Figura 59: (a) MCR ZnO+Si-NCs fabricada usando el óxido ZnO+Si $V_{Si}/V_{ZnO} = 0.75$ con T.T. a 1000 °C durante 5 min. (b) HRTEM del óxido de la MCR ZnO+Si-NCs.	114
Figura 60: Gráficas $\log I - V$ experimentales para la MCR ZnO+Si-NCs: (a) Primer RESET, primero y segundo ciclo completo de CR bipolar. (b) Tercer y cuarto ciclo completo de CR bipolar. (c) Quinto ciclo completo de CR bipolar. (d) Detalle de tres escalones de corriente durante tres procesos SET.	115
Figura 61: (a) Graficas $tnp - np - radio$ calculadas por bloqueo de Coulomb y por método de MC. (b) Configuración de Si-NCs obtenida por método de MC con $d = 2(7a) = 4.55$ nm y $tnp - np = 59a = 19.18$ nm en la zona verde de la gráfica (a). Los sitios azules son V_O fijas que emulan los Si-NCs y los dos planos corresponden a dos cortes de la configuración en 3D.	118
Figura 62: Experimento y simulación de $\log I - V$ para MCR ZnO+Si-NCs. En las simulaciones se supone un proceso de FORMING virtual a partir de un estado FRESCO sin V_O . Los ciclos mostrados son: (a) FORMING virtual y primer RESET.	123
Figura 63: Simulación de las CV_O en 3D de la MCR ZnO+Si-NCs. En esta simulación se supone un proceso de FORMING virtual a partir de un estado FRESCO sin V_O , solo con los Si-NCS. Los sitios color naranja son V_O y los azules son V_O fijas que emulan los Si-NCs. Los estados mostrados son: (a) Estado FRESCO virtual antes del FORMING. (b) Estado LRS u ON después del FORMING. (c) Estado HRS u OFF después del 1er RESET.....	124
Figura 64: (a) Gráficas $\log I - V$ experimentales y simuladas del primer RESET para la MCR ZnO+Si-NCs. Las zonas etiquetadas con (b), (c) y (d) corresponden a las CV_O mostradas al lado derecho. (b) CV_O del estado ON antes de un NRI cercano al nivel de corriente experimental. (c) CV_O durante el estado NRI con el mismo nivel de corriente experimental. (d) CV_O durante el mismo estado NRI antes del primer RESET.....	126
Figura 65: (a) Gráfica $\log I - V$ experimental del SET durante el segundo ciclo de CR bipolar y gráfica $\log I - V$ simulada del SET durante el primer ciclo para la MCR ZnO+Si-NCs. Las zonas etiquetadas con (b), (c) y (d) corresponden a las	

- CV_o mostradas al lado derecho. (b) CV_o de un estado OFF cercano al nivel de corriente experimental. (c) CV_o durante un estado NRI antes del estado ON. (d) CV_o durante el estado ON después del proceso de SET. 127
- Figura 66: (a) Gráficas $\log|I| - V$ experimentales y simuladas del cuarto ciclo de CR bipolar para la MCR ZnO+Si-NCs. Las zonas etiquetadas con (b), (c) y (d) corresponden a las CV_o mostradas al lado derecho. También se agrega la simulación del comportamiento $\log|I| - V$ si se supone $EOeInt = EOeMat$. (b) CV_o del estado ON antes después del SET y antes de un NRI cercano al estado ON. (c) CV_o durante el NRI antes del estado ON. (d) CV_o durante el estado ON.... 128
- Figura 67: (a) Gráficas $\log|I| - V$ experimentales y simuladas del tercer y quinto ciclo de CR bipolar para la MCR ZnO+Si-NCs. Las zonas etiquetadas con (b), (c), (d) y (e) corresponden a las CV_o mostradas al lado derecho. (b) CV_o durante el estado ON a $V_{max} = 8.0$ V del tercer ciclo. (c) CV_o durante un NRI a $V_{NRI} = -3.6$ V ($I_{ON}/I_{OFF} = 2 \times 10^2$) del tercer ciclo. (d) CV_o durante el estado ON a $V_{max} = 20.0$ V del quinto ciclo. (e) CV_o durante el estado ON a $V = -3.6$ V ($I_{ON}/I_{OFF} = 1 \times 10^3$) del quinto ciclo. 130
- Figura 68: Comparación de la CR bipolar, tanto experimental como simulada, de las tres estructuras analizadas: (a) Los mejores ciclos experimentales $\log I - V$ de CR bipolar (mayores relaciones I_{ON}/I_{OFF}) de cada estructura. (b) Simulaciones de los ciclos presentados en (a). (c) CV_o durante el estado ON y OFF de la MCR 3x(SiO₂/Si-NCs). (d) CV_o durante el estado ON y OFF de la MCR ZnO. (e) CV_o durante el estado ON y OFF de la MCR ZnO+Si-NCs..... 132
- Figura 69: (a) Gráficas $\log|I| - V$ experimentales y simuladas partiendo del estado FRESCO C1 para la MCR ZnO+Si-NCs. Las gráficas comprenden el primer RESET y primer ciclo completo de CR bipolar. Las zonas etiquetadas con (b), (c) y (d) corresponden a las CV_o mostradas al lado derecho. Los sitios color naranja son V_o y los azules son V_o fijas que emulan los Si-NCs. (b) CV_o del estado FRESCO C1 con 110000 V_o iniciales. (c) CV_o del estado OFF antes del SET del primer ciclo. (d) CV_o del estado ON después del SET del primer ciclo..... 141
- Figura 70: (a) Gráficas $\log|I| - V$ experimentales y simuladas partiendo del estado FRESCO C2 para la MCR ZnO+Si-NCs. Las gráficas comprenden el primer RESET y primer ciclo completo de CR bipolar. Las zonas etiquetadas con (b), (c) y (d) corresponden a las CV_o mostradas al lado derecho. (b) CV_o del estado FRESCO C2 con 115000 V_o iniciales. (c) CV_o del estado OFF antes del SET del primer ciclo. (d) CV_o del estado ON después del SET del primer ciclo..... 142
- Figura 71: (a) Gráficas $\log|I| - V$ experimentales y simuladas partiendo del estado FRESCO C3 para la MCR ZnO+Si-NCs. Las gráficas comprenden el primer RESET y primer ciclo completo de CR bipolar. Las zonas etiquetadas con (b), (c) y (d) corresponden a las CV_o mostradas al lado derecho. (b) CV_o del estado FRESCO C3 con V_o en las interface ZnO|Si-NC + 15000 V_o iniciales. (c) CV_o del estado OFF antes del SET del primer ciclo. (d) CV_o del estado ON después del SET del primer ciclo. 144
- Figura 72: (a) Gráficas $\log|I| - V$ experimentales y simuladas partiendo del estado FRESCO C4 para la MCR ZnO+Si-NCs. Las gráficas comprenden el primer

RESET y primer ciclo completo de CR bipolar. Las zonas etiquetadas con (b), (c) y (d) corresponden a las CV_O mostradas al lado derecho. (b) CV_O del estado FRESCO C4 con V_O en las interfaces ZnO|Si-NC + 20000 V_O iniciales. (c) CV_O del estado OFF antes del SET del primer ciclo. (d) CV_O del estado ON después del SET del primer ciclo. 145

Lista de Tablas

Tabla 1: Parámetros usados durante la simulación en 2D de la CR bipolar para multicapas SiO ₂ /Si-NCs.....	66
Tabla 2: Dimensiones de la red hexagonal de película de ZnO a diferentes temperaturas de depósito.....	82
Tabla 3: Parámetros usados durante la simulación en 3D de la CR bipolar para la MCR ZnO.....	99
Tabla 4: Condiciones de depósito de películas de ZnO+Si por Co-sputtering.....	106
Tabla 5: Parámetros usados durante la simulación en 3D de la CR bipolar para la MCR ZnO+Si-NCs.....	120
Tabla 6: Simulaciones en 3D del primer RESET y el primer ciclo de CR bipolar para la MCR ZnO+Si-NCs. Las simulaciones etiquetadas con C1, C2, C3 y C4 son explicadas en el Apéndice B.	121
Tabla 7: Propiedades de las MCR con más altas ventanas de corriente <i>ION/IOFF</i> para cada una de las estructuras simuladas en esta investigación.....	133
Tabla 8: Condiciones de depósitos por RF sputtering para todas las muestras basadas en ZnO.....	136
Tabla 9: Tratamiento térmico para todas las muestras basadas en ZnO	137
Tabla 10: Condiciones del depósito del contacto de ITO por RF sputtering	138

Lista de Abreviaciones y Símbolos

SiO _x	Subóxido de silicio
CR	Conmutación resistiva
Si-NC	Nanocristal de silicio
FC	Filamento conductivo
2D	Dos dimensiones
V _o	Defecto vacancia de oxígeno
kMC	Método de Monte Carlo cinético
CV _o	Configuración de vacancias de oxígeno
RF	Radio frecuencia
FL	Fotoluminiscencia
XRD	Difracción de rayos X
XPS	Espectroscopía de fotoelectrones por rayos X
3D	Tres dimensiones
UV-Vis	Espectroscopia de transmitancia
HRTEM	Microscopia de transmisión de electrones a alta resolución
MCR	Memoria de conmutación resistiva
MOS	Metal-óxido-semiconductor
MOM	Metal-óxido-metal
FRESCO	Estado fresco (después de fabricar)
LRS	Estado de baja resistividad
ON	Estado LRS
FORMING	Electro-formado hasta el estado ON
HRS	Estado de alta resistividad
OFF	Estado HRS
RESET	Cambio de estado desde ON a OFF
SET	Cambio de estado desde OFF a ON
MOSFET	Transistor de efecto de campo metal-óxido-semiconductor

I	Corriente eléctrica
I_{ON}	Corriente en estado ON
I_{OFF}	Corriente en estado OFF
V	Voltaje eléctrico
V_{SET}	Voltaje para el SET
V_{RESET}	Voltaje para el RESET
NRI	Nivel resistivo intermedio
VCM	Memoria de cambio del estado de valencia
ECM	Memoria de metalización electroquímica
SRN	Nitruro de silicio rico en silicio
SRO	Óxido de silicio rico en silicio
ML	Multicapa
FCC	Estructura cristalina cúbica centrada en las caras
BCC	Estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo
$a = b$ y c	Constantes de red de la estructura hexagonal wurtzita del ZnO
b	Longitud del enlace Zn-O perpendicular al plano basal (002) de la estructura hexagonal wurtzita del ZnO
b_1	Distancia entre los primeros vecinos cercanos ente el Zn y O de la estructura hexagonal wurtzita del ZnO
UV	Ultra-violeta
λ	Longitud de onda
h, k y l	Índices de Miller
d_{hkl}	Distancia entre los planos (hkl)
θ_{hkl}	Ángulo de la XRD debida al plano (hkl)
NBE	Transiciones cercanas a los bordes de banda directa
E_g	Energía de banda prohibida
ZnO-NC	Nanocristal de ZnO
T.T.	Tratamiento térmico
Zn_i	Defecto zinc intersticial
O_i	Defecto oxígeno intersticial
V_{Zn}	Defecto vacancia de zinc
E_{gNC}	Energía de banda prohibida del material de nanoestructuras

$E_{g_{Matriz}}$	Energía de banda prohibida del material de la matriz
ΔE_{g_n}	Incremento de la energía de transiciones de banda debida al confinamiento cuántico
QD	Punto cuántico
μ	Masa reducida de un par electrón-hueco
m_e^*	Masa efectiva de electrones
m_h^*	Mase efectiva de huecos
r_B	Radio del excitón de Bohr
ϵ	Permitividad dieléctrica
a_H	Radio de Bohr
EMA	Aproximación de masa efectiva
\hbar	Constante de Planck reducida
n_x, n_y y n_z	Cuantos de energía para los tres ejes coordenados en la EMA
E_{sph}	Energía de los fotones emitidos por el confinamiento cuántico de nanocristales esféricos
C	Parámetro semi-empírico de confinamiento cuántico
d	Diámetro de nanocristal esférico
FRET	Energía de resonancia Förster
O_{ion}	Ion de oxígeno
Si-p	Silicio tipo p
MC	Método de Monte Carlo
v	Velocidad de migración de los O_{ion}
a	Constante de red usada para la simulación desoxidación-oxidación
$1/t_0$	Frecuencia efectiva de los O_{ion}
E_{Om}	Altura de barrera para la migración de O_{ion}
k	Constante de Boltzmann
T_J	Temperatura debida al calentamiento Joule
q	Carga fundamental
φ_{drift}	Coefficiente de arrastre de los O_{ion}
F^H	Campo eléctrico homogéneo
V_L	Voltaje del electrodo izquierdo de la simulación en 2D

V_R	Voltaje del electrodo derecho de la simulación en 2D
L	Espesor del óxido o película activa
ZnO_y	Subóxido de zinc
F	Campo eléctrico
P_{ij}^G	Probabilidad de generación de V_O en el sitio (i, j) de la simulación en 2D
t	Tiempo para la generación o recombinación de V_O
E_{Oe}	Energía necesaria para mover un O_{ion} desde su posición de equilibrio
γ	Factor de corrección para la probabilidad de generación de V_O
F_{ij}^{nH}	Campo eléctrico no homogéneo en el sitio (i, j) de la simulación en 2D
T_r	Temperatura promedio del ambiente
$\delta_{V_O,ij}$	Delta de Kronecker con valor de 1 cuando el sitio (i, j) es V_O y 0 en el caso contrario para la simulación en 2D
hTST	Teoría armónica de la transición de estados
P_{ij}^R	Probabilidad de recombinación de V_O en el sitio (i, j) de la simulación en 2D
β_R	Constante de proporcionalidad del proceso de recombinación
x_i	Posición horizontal del sitio (i, j) o distancia al electrodo izquierdo para la simulación en 2D
f_i	Pre-factor para la recombinación dependiente de x_i y $v \times t$ de la simulación en 2D
L_O	Longitud de decaimiento de la concentración de O_{ion}
R_{th}	Resistencia térmica del calentamiento Joule
Rnd_{ij}	Número aleatorio para el sitio (i, j) de la simulación en 2D
P-F	Poole-Frenkel
SCLC	Limitación de corriente por carga espacial
J_{PF}	Densidad de corriente debida al mecanismo P-F
N_c	Densidad efectiva de estados en la banda de conducción
μ	Movilidad de los electrones
$q\phi_t$	Profundidad de trampas respecto a la banda de conducción para el transporte de electrones
SCLC-F	SCLC incluyendo el efecto Frenkel

J_{SCLC}	Densidad de corriente debida al mecanismo SCLC-F
N_{t0}	Densidad de trampas para la SCLC
NC	Nanocristal
G_j	Estado de la fila j para la simulación en 2D
a_0	Longitud de atenuación de la función de onda del electrón
N_S	Estado de la CV_O
N_{FS}	Estado N_S durante el estado FRESCO sin V_O
N_{HRS}	Estado N_S durante el estado OFF
N_{LRS}	Estado N_S durante el estado ON
$V_{FORMING}$	Voltaje para el FORMING
J_{HRS}	Componente de la densidad de corriente en estado OFF
f_{HRS}	Pre-factor para la contribución de N_S a la corriente en estado OFF
K_{HRS}	Factor de ajuste para la corriente en estado OFF
J_{LRS}	Componente de la densidad de corriente en estado ON
f_{LRS}	Pre-factor para la contribución de N_S a la corriente en estado ON
K_{LRS}	Factor de ajuste para la corriente en estado ON
A	Área de la MCR
I_{max}	Límite de corriente máxima
CV_{Ocopy}	Copia de la configuración de vacancias de oxígeno
t_{init}	Tiempo principal para la generación o recombinación de V_O
C	Capacitancia entre NCs esféricos colineales
t_{np-np}	Distancia vertical entre NCs esféricos colineales
V_{stair}	Cambio de voltaje durante escalón de corriente constante debido a bloque de Coulomb
V_{NC}	Volumen de un NC esférico
V_{mat}	Volumen total esperado del material de los NCs para la simulación de MC en 3D
V_{T-NCs}	Volumen total ocupado por NCs para la simulación de MC en 3D
V_{Oinit}	Número inicial de V_O para la simulación del estado FRESCO
FWHM	Ancho a media altura del pico
β_{hkl}	FWHM del pico de XRD centrado en θ_{hkl}

σ	Estrés mecánico
USDM	Aproximación de Williamson-Hall bajo el modelo de deformación con σ uniforme
Y_{hkl}	Módulo de Young en la dirección $[hkl]$
K	Constante para la ecuación de Debye-Scherrer
D	Tamaño de la fase cristalina
s_{ij}	Componentes de la matriz deformación-estrés
CB	Banda de conducción
VB	Banda de valencia
a-Si	Silicio amorfo
$E_{g_{opt}}$	Band gap óptico
α	Coefficiente de absorción
T	Transmitancia
η	Exponente usado en la hipótesis de Tauc
EBPVD	Depósito físico en fase vapor por haz de electrones
ITO	Óxido de indio-estaño
TCO	Óxido transparente conductor
P_{ijk}^G	Probabilidad de generación de V_O en el sitio (i, j, k) de la simulación en 3D
F_{ijk}^{nH}	Campo eléctrico no homogéneo en el sitio (i, j, k) de la simulación en 3D
$\delta_{V_O,ijk}$	Delta de Kronecker con valor de 1 cuando el sitio (i, j, k) es V_O y 0 en el caso contrario para la simulación en 3D
P_{ijk}^R	Probabilidad de recombinación de V_O en el sitio (i, j, k) de la simulación en 3D
z_k	Posición vertical del sitio (i, j, k) o distancia al electrodo superior para la simulación en 3D
f_k	Pre-factor para la recombinación dependiente de z_k y $v \times t$ de la simulación en 3D
G_{ij}	Estado de la columna vertical (i, j) para la simulación en 3D
E_{OeMat}	Energía necesaria para mover un O_{ion} desde su posición de equilibrio en la matriz
E_{OeInt}	Energía necesaria para mover un O_{ion} desde su posición de equilibrio en la interfaz matriz NC

K_{HRS+}	Factor de ajuste para la corriente en estado OFF a voltajes positivos
K_{HRS-}	Factor de ajuste para la corriente en estado OFF a voltajes negativos
K_{LRS+}	Factor de ajuste para la corriente en estado ON a voltajes positivos
K_{LRS-}	Factor de ajuste para la corriente en estado ON a voltajes negativos
V_{Si}	Volumen depositado de silicio
V_{ZnO}	Volumen depositado de ZnO
a-ZnO	Óxido de zinc amorfo
DI	Agua desionizada

1. Introducción

1.1. Definición y aplicaciones de las memorias de conmutación resistiva

1.1.1. Definición de memorias de conmutación resistiva

Las memorias de conmutación resistiva (MCR) tienen una estructura de la forma metal-óxido-semiconductor (MOS) o metal-óxido-metal (MOM) [1]. La (Figura 1(a)) muestra el esquema de un dispositivo en un estado inicial, FRESCO, es decir, con una baja cantidad de defectos que contribuyan a la conducción. Cuando este tipo de dispositivos son estresados eléctricamente se puede llegar a la formación de FCs en el óxido o película activa, lo que aumenta la conductividad total del dispositivo alcanzando un estado de baja resistividad (LRS, estado ON) (Figura 1(b)); proceso típicamente conocido como electro-formado (FORMING). Estos FCs pueden ser interrumpidos por medio de un nuevo estrés eléctrico logrando que el dispositivo pase a un estado de alta resistividad (HRS, estado OFF) (Figura 1(c)), proceso conocido como RESET. Un nuevo estrés eléctrico puede lograr la formación de los FCs completos, regresando nuevamente al dispositivo al estado de LRS (estado ON) con la posibilidad de obtener más o nuevos FCs (Figura 1(d)), proceso conocido como SET. Y finalmente, estos FCs pueden ser de nuevo interrumpidos por medio de otro proceso de RESET.

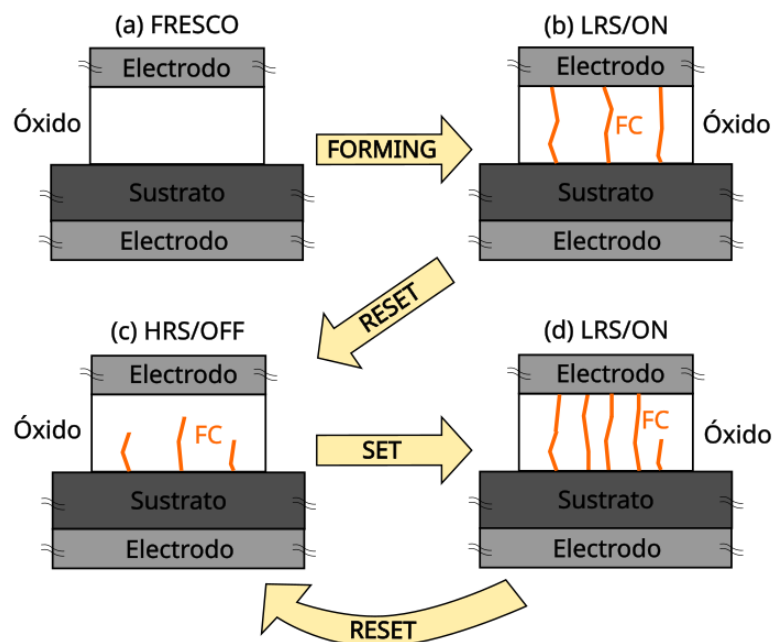


Figura 1: Principales estados de una MCR basada en la formación de FCs. (a) Estado FRESKO donde no se ha aplicado estrés eléctrico, (b) estado LRS/ON con filamentos conductivos completos y (c) estado HRS/OFF con filamentos conductivos incompletos (d) estado LRS/ON con posibles nuevos FCs completos.

En el caso del uso de óxidos metálicos como capa activa, dependiendo del material de los electrodos, la MCR puede cambiar de estado resistivo mediante dos tipos de barridos de voltaje: (i) Modo bipolar; es decir, con cambio de estado dependiente de la polarización entre sus electrodos, como se observa en la Figura 2(a). (ii) Modo unipolar, mostrado en la Figura 2(b), donde el estado resistivo se modifica por medio de los niveles de corriente-voltaje en cualquiera de las polarizaciones de los electrodos [2].

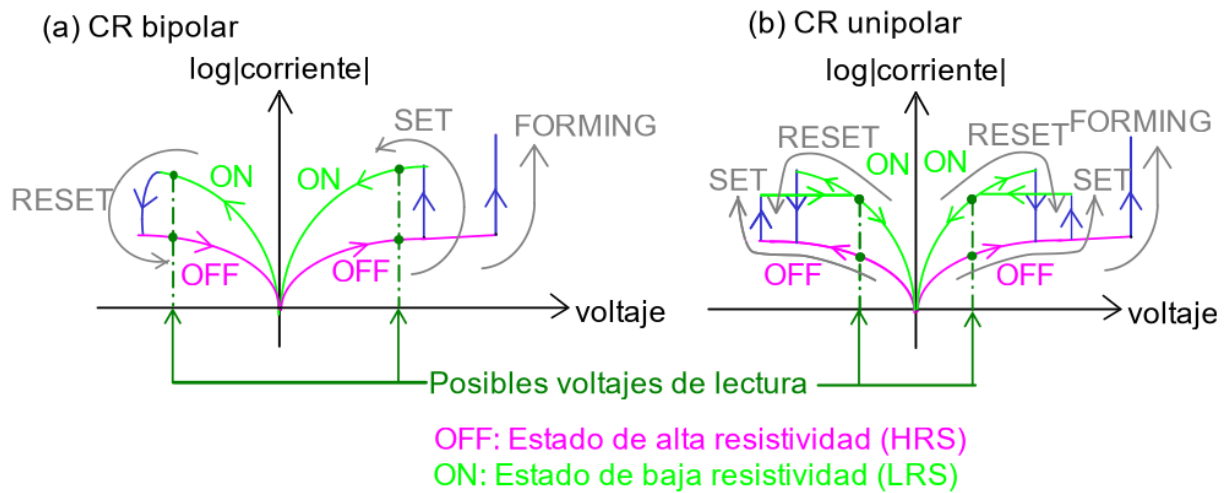


Figura 2: Modos de conmutación resistiva: (a) modo bipolar, (b) modo unipolar.

1.1.2. Aplicación de las memorias de conmutación resistiva para almacenar información

Dentro de las características de las MCR, la más significativa es la sencillez de su estructura si se le compara con memorias basadas en compuerta flotante (Figura 3(a)) [3] en las cuales, al ser estructuras MOSFET requieren un electrodo adicional para su lectura. Esto se debe a que para este tipo de memorias la carga almacenada en la compuerta flotante modifica el voltaje de disparo de compuerta y por lo tanto los niveles de corriente de fuente-drenaje [4]. Por el contrario, las MCR (Figura 3(b)) son una importante alternativa a las memorias basadas en compuerta flotante gracias a su sencillez ya que con los mismos dos electrodos que se realiza su escritura o cambio de estado resistivo, también se puede realizar su lectura [5].

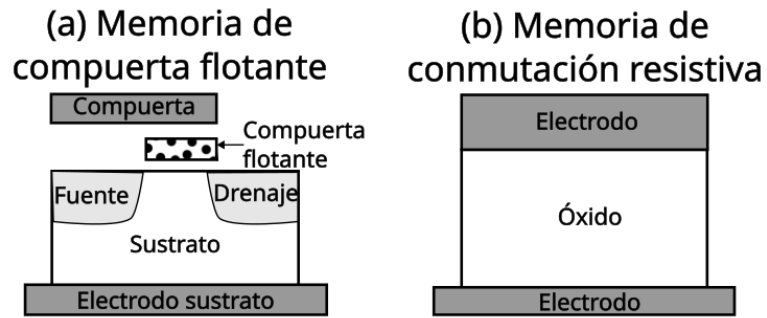


Figura 3: (a) Memoria de compuerta flotante, requiere voltaje entre compuerta y sustrato para su programación, y corriente entre fuente y drenaje para su lectura. (b) MCR, solo utiliza dos electrodos tanto para su escritura (por medio del voltaje) como para su lectura (por medio de la corriente).

1.1.3. Aplicación de las memorias de conmutación resistiva para el hardware de computación neuromórfica

La novedosa arquitectura de computación neuromórfica, la cual intenta imitar el funcionamiento de memorización y procesamiento neuronal en un único modulo, tiende a plantear el uso de MCR que imiten la sinapsis neuronal [6], [7], [8] (Figura 4). El objetivo principal de este tipo de computación es aumentar la velocidad de procesamiento de la información. La computación actual está basada en la arquitectura Von Neuman, en la cual una unidad central de procesamiento debe constantemente leer y escribir, a través de un bus, los datos e instrucciones en una memoria de almacenamiento. De esta manera, la velocidad de procesamiento depende fuertemente de la capacidad del bus de datos para transmitir esta información. Por otra parte, la arquitectura de computación neuromórfica a nivel de hardware permite que la lectura y escritura se den de manera simultánea aumentando la velocidad de procesamiento [5].

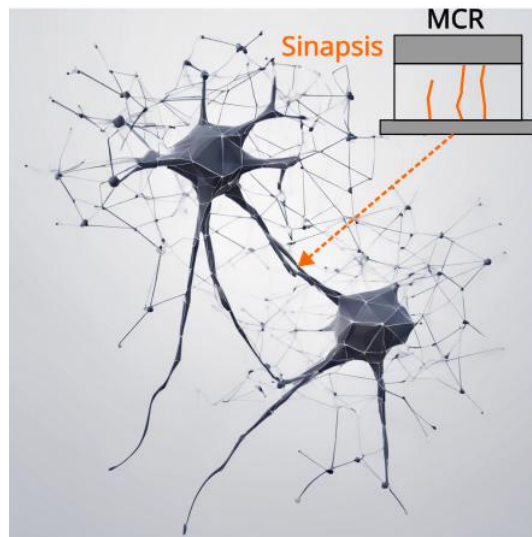


Figura 4: Emulación de la sinapsis neuronal a través de una MCR

Así, a pesar de que desde años recientes las MCR han atraído la atención de la industria de semiconductores, es un campo que requiere el estudio de materiales en los que se expliquen y mejoren propiedades tales como la relación de corriente entre los estados ON y OFF (I_{ON}/I_{OFF}), los voltajes de SET (V_{SET}) y RESET (V_{RESET}), retención del estado resistivo, durabilidad (número de ciclos SET-RESET) y la posibilidad de estados o niveles resistivos intermedios (NRI) [1].

1.2. Antecedentes del uso de SiO_x y ZnO en memorias de conmutación resistiva

Óxidos como el HfO_2 , ZnO , TiO_2 , SnO_2 , NbO_x , $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$ y SiO_x ($x < 2$) han presentado el comportamiento de CR [9], [10], [11], [12], [13], [14], [15].

El fenómeno de CR en películas de SiO_x , usando dispositivos MOM, se observó desde el año 2010 donde se reportó que procesos de desoxidación-oxidación dan como resultado un cambio del estado de valencia de átomos de silicio en aquellos sitios donde se generan y recombinan V_o [16], [17]. Por otra

parte, también se ha reportado la formación de FCs metálicos debido a la difusión de iones metálicos desde los electrodos en MCR con estructuras MOM, tales como Cu/SiO_x/W [18]. Así entonces, los dispositivos donde la CR se genera por medio de procesos desoxidación-oxidación se conocen como memorias de cambio del estado de valencia (VCM) y aquellos donde la CR se da por el transporte de iones metálicos son clasificados como memorias de metalización electroquímica (ECM) [19]. El estudio de las propiedades eléctricas de películas de SiO_x, con Si-NCs embebidos, han mostrado una CR tipo VCM donde los FCs son electro-formados entre Si-NCs [2], [20].

Es bien sabido que los Si-NCs embebidos en matrices dieléctricas han surgido como una excelente alternativa para el desarrollo de dispositivos emisores de luz [21], [22]. Películas de nitruro de silicio rico en silicio y óxido de silicio rico en silicio, SRN y SRO (SiO_x, con $x < 2$), han sido usados como material activo en capacitores emisores de luz donde ha sido posible controlar la longitud de onda de emisión a través del tamaño de Si-NC [23], [24]. No obstante, estas películas de SiO_x también presentan el comportamiento de CR bajo condiciones específicas en el tamaño de los Si-NCs. Si el tamaño de Si-NC se encuentra por debajo de 4 nm, estos presentan mayormente emisión de luz, mientras que Si-NCs con tamaño igual o superior a los 5 nm se comportan como nodos conductivos [24], [25], [26].

La mayoría de los reportes que existen en la literatura sobre CR en películas de SiO_x es usando estructuras monocapa. En estos reportes no se estudia ni el efecto que tiene el tamaño, ni la distribución de los Si-NCs en el comportamiento de CR [17], [27], [28]. En nuestra experiencia, en sistemas monocapa los Si-NCs se distribuyen de manera aleatoria, con una amplia distribución de tamaños y con un pobre control de su separación. Una de las alternativas para obtener un mejor control del tamaño y separación promedio de Si-NCs en matrices dieléctricas es el depósito de sistemas multicapa (ML) de SiO₂/Si. A través de una estructura ML se puede reducir y controlar la

brecha energética para inyectar portadores de carga a los Si-NCs. De hecho, en nuestro grupo de investigación ya se han reportado multicapas SiO₂/Si-NCs donde los nanocristales sirven como nodos conductivos para la formación de FCs conformados por V_O [15], [26].

Por otra parte, también se ha mostrado que películas activas de metal-óxido, como el ZnO, presenta la formación y destrucción de FCs conseguidos por medio de procesos de desoxidación-oxidación de V_O durante el estrés eléctrico, indicando que su uso es adecuado para la fabricación de MCR del tipo VCM tanto en modo unipolar [29] como bipolar [10].

1.3. Antecedentes de la simulación de memorias de conmutación resistiva

La simulación del fenómeno de la CR se puede clasificar a partir de cuatro enfoques [2]:

- 1) Modelos por química cuántica: Permiten simular el transporte de iones durante la formación de FCs así como los estados energéticos de la carga eléctrica debidos a defectos como V_O. Estas simulaciones tienen en cuenta efectos cuánticos a nivel de átomos, moléculas y electrones; sin embargo, este tipo de simulaciones son exigentes computacionalmente [28], [30].
- 2) Modelos por elementos finitos: Estos modelos permiten simular la generación y recombinación de defectos, como V_O, y el transporte de carga a partir de resultados obtenidos por el enfoque 1) combinado con ecuaciones diferenciales que relacionan propiedades fisicoquímicas para cada uno de los elementos finitos. Comparado con las simulaciones del tipo 1), estos modelos son menos exigente computacionalmente dependiendo de la exactitud que se requiera [31], [32], [33].

- 3) Modelos por métodos de Monte Carlo cinético (kMC): Se trata de la aplicación del método de Monte Carlo (MC) para simplificar el cálculo detallado de la dinámica molecular de fenómenos caóticos que ocurren después de cierto tiempo [34]. Este tipo de modelo es pertinente para la simulación de la CR ya que la formación y aniquilamiento de FCs en el óxido se da de manera estocástica dependiendo de la generación y recombinación de sitios conductivos. Las simulaciones kMC permiten tanto modelos en 2D como en 3D para implementarse por medio del cálculo de probabilidades a nivel de la constante de red haciendo también uso de resultados obtenidos de los enfoques 1) y 2), así como resultados experimentales. De este modo, este método es menos exigente computacionalmente a comparación a los enfoques 1) y 2) ya que utiliza aproximaciones fisicoquímicas [35], [36], [37], [38].
- 4) Modelos compactos: Aproximan las MCR como elementos en circuitos eléctricos asumiendo estos dispositivos como memristores [39]. Este tipo de simulaciones se basan en diferentes aproximaciones: El memristor como cuarto elemento pasivo [40], conformado por un FC cilíndrico [41], [42], como contacto de punto cuántico en forma de reloj de arena [43], conformado por una red de fusibles eléctricos [44], entre otros. Al tratarse de modelos compactos, este tipo de simulaciones suelen ser las menos exigentes a nivel computacional.

Los modelos 1) y 2) requieren software especializado, mientras que para 3) y 4) la simplificación de los fenómenos permite una mayor flexibilidad al intentar implementarlos, además de que ya han demostrado ser una buena aproximación a resultados experimentales [2]. En el caso de los modelos compactos, pasan por alto algunas características específicas del óxido de las MCR, como la presencia de nanocristales o modificaciones del mismo material del óxido durante el estrés eléctrico.

Para las simulaciones usadas en este trabajo, se implementó el enfoque 3), kMC, el cual ayuda a modelar la conmutación resistiva bipolar de estructuras multicapas SiO₂/Si-NCs en 2D y posteriormente para estructuras con Si-NCs embebidos en una matriz de ZnO en 3D. Adicionalmente, este tipo de simulación permite que se usen resultados experimentales haciendo que los modelos sean de tipo semi-empírico.

1.4. Antecedentes sobre la luminiscencia de ZnO y SiO_x

El ZnO al ser un semiconductor de banda directa, con un valor de 3.37 eV, presenta una alta probabilidad de emisión en el ultravioleta cercano, así como también en el visible gracias a defectos en este material [45]. Mientras que en el óxido de silicio no estequiométrico SiO_x ($x < 2$), u SRO se da el fenómeno de confinamiento cuántico de excitones como resultado de Si-NCs embebidos. Así, los siguientes temas tratarán sobre estudios previos acerca de estos fenómenos ya que la fotoluminiscencia (FL) permite conocer la presencia de defectos en los materiales.

1.4.1. Propiedades del ZnO

El ZnO es un material semiconductor binario II-VI con tres posibles fases cristalinas; estas, listadas de la menos a la más común son Rocksalt (FCC): Figura 5(a), Zinc blenda (BCC): Figura 5(b) y Wurtzita (hexagonal): Figura 5(c) [45].

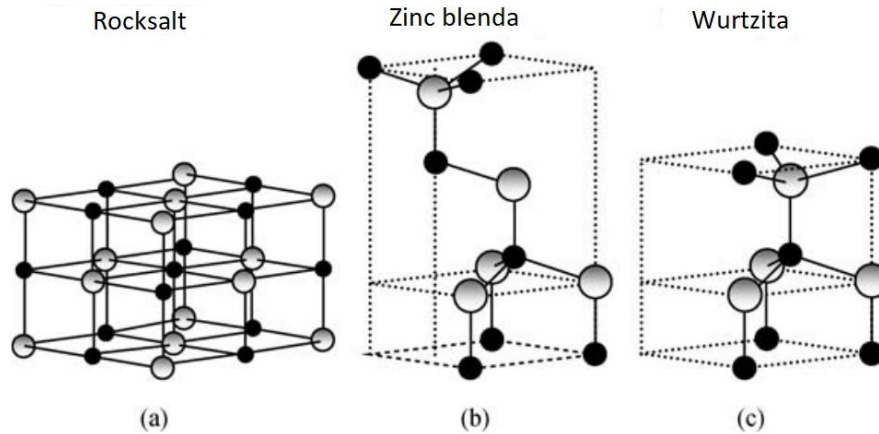


Figura 5: Estructuras cristalinas del ZnO (a) Rocksalt, (b) Zinc blenda y (c) wurtzita. Los círculos blancos indican átomos de Zn y los negros oxígeno [45]

La estructura rocksalt es la menos común ya que requiere que la estructura hexagonal sea sometida a presiones hidrostáticas mayores a 10 GPa, mientras que la fase zinc blenda y wurtzita pueden ser logradas por medio crecimiento epitaxial, aunque para el caso de la wurtzita, su energía de cohesión, calculada por métodos de química cuántica, es más negativa (-7.692 eV) respecto al zinc blenda (-7.679 eV), siendo entonces más favorable la fase wurtzita [45].

La Figura 6(a) muestra la estructura wurtzita completa y sus parámetros más importantes: Las aristas $a = b \approx 3.25$ Å, el parámetro $c \approx 5.18$ Å y valores que permiten calcular la distancia interatómica de cada uno de los enlaces de la hibridación sp^3 , b y b_1 (Figura 6(b)):

$$u = \left(\frac{1}{3}\right) \left(\frac{a^2}{c^2}\right) + \frac{1}{4} \quad (1)$$

$$b = cu \quad ; \quad b_1 = \sqrt{\frac{1}{3}a^2 + \left(\frac{1}{2} - u\right)^2 c^2} \quad (2)$$

Así, en [46] se reportan valores de $b \approx 1.97$ Å y $b_1 \approx 1.97$ Å. En la Figura 6(c) se muestra el plano basal (002) que tiene menor densidad de energía superficial [47] y por lo tanto es el plano preferencial en películas de ZnO

uniformes con una baja cantidad de defectos [48] [49], y por lo tanto mayor FL en el UV (banda directa) [50].

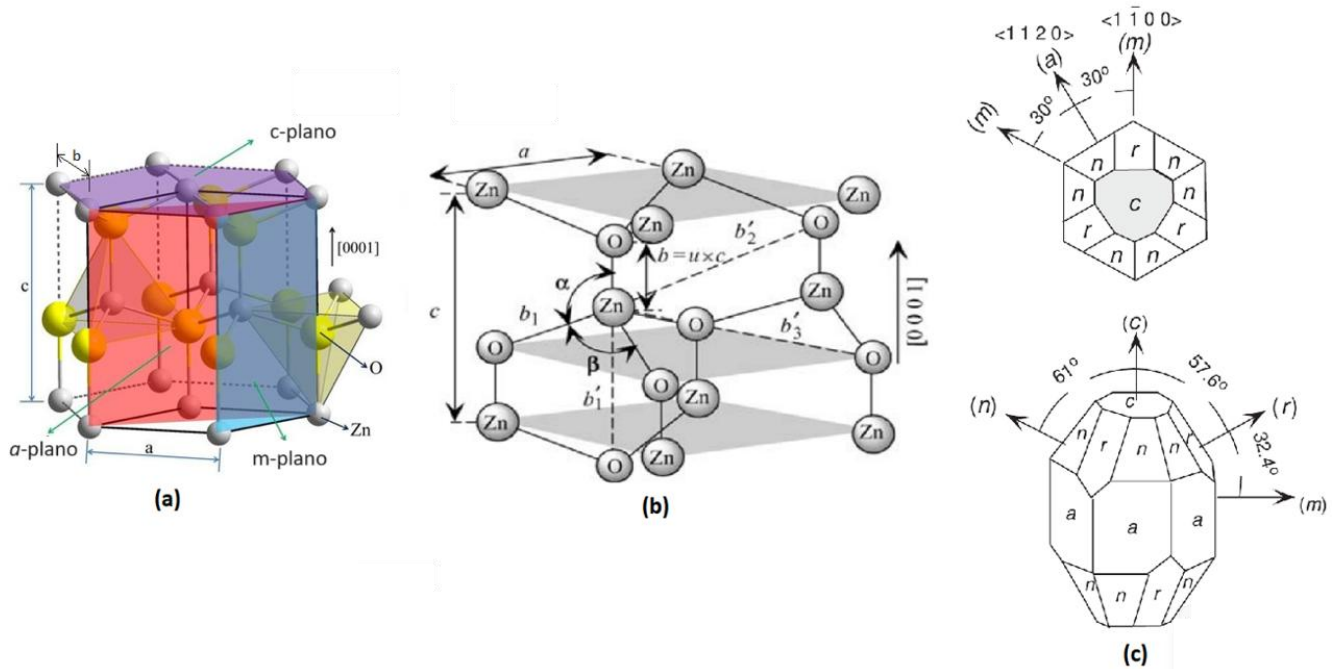


Figura 6: Estructura wurtzita del ZnO: (a) Estructura hexagonal completa, (b) Parte de la estructura hexagonal donde se señalan las distancias interatómica b y b_1 , (c) Planos cristalinos característicos de la estructura hexagonal [45]

Teniendo en cuenta las distancias $a = b$ y c y usando la condición de Bragg para los rayos X dispersados con longitud de onda $\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$ donde d_{hkl} es la distancia entre planos (hkl) paralelos, la estructura hexagonal cumple [51]:

$$\frac{4 \sin^2 \theta_{hkl}}{\lambda^2} = \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} \right) + \left(\frac{l}{c} \right)^2 \quad (3)$$

En cuanto a las propiedades electrónicas, el ZnO es un semiconductor de banda directa [52], como lo muestra el diagrama de bandas en la Figura 7(b) en las coordenadas señaladas en la primera zona de Brillouin de la red hexagonal recíproca de la Figura 7(a). El ZnO es considerado un semiconductor tipo n [53] con banda prohibida de ~ 3.37 eV y por lo tanto con emisión de luz debida transiciones cercanas a los bordes de banda (NBE) en

el UV cercano a longitudes de onda de ~ 367 nm [45]. No obstante, en [54] se demostró que el stress inducido por el sustrato sobre películas de ZnO puede modificar el valor de la banda prohibida entre valores de 3.34 a 3.32 eV para deformación de la distancia c entre -0.47% y 0.1% , como consecuencia de que la descompresión de la red ocasiona una menor repulsión entre las bandas 2p del oxígeno y las 4s del zinc.

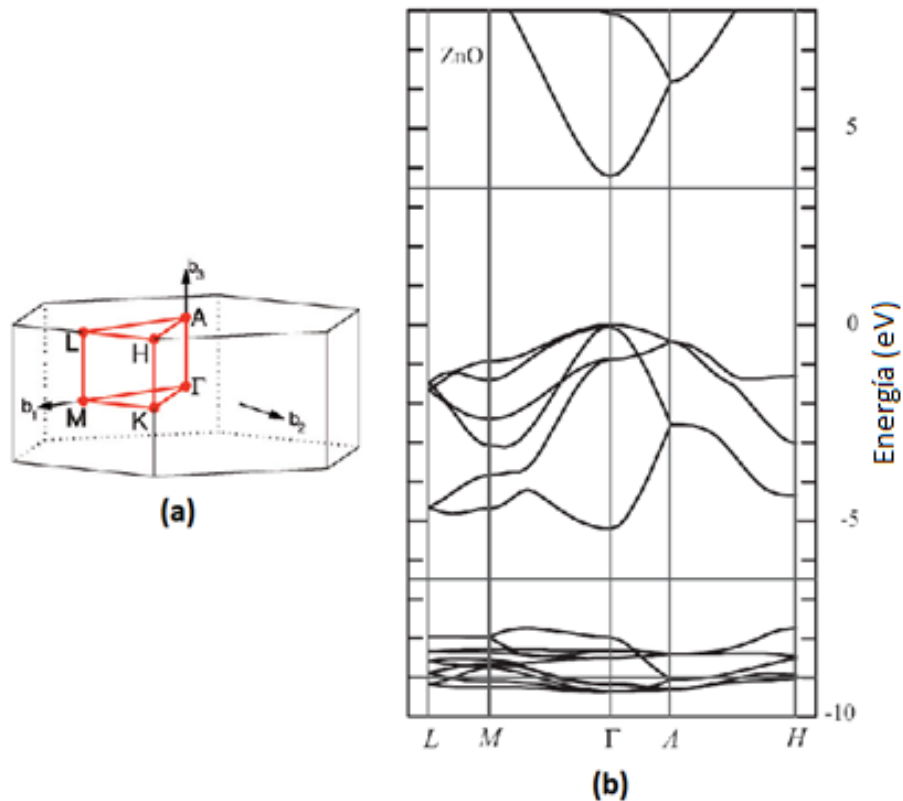


Figura 7: (a) Primera zona de Brillouin en el espacio recíproco de la fase cristalina hexagonal del ZnO [55], (b) Estructura de bandas de la estructura wurtzita del ZnO calculada por aproximación de densidad local, el band gap directo mostrado está sobreestimado por encima del E_g experimental de ~ 3.37 eV [45]

Además de las transiciones NBE, se ha reportado un corrimiento de la banda luminiscente hacia longitudes de onda menores debido tanto al confinamiento cuántico en nanocristales de ZnO (ZnO-NCs) embebidos en materiales con mayor banda prohibida (por ejemplo Zn_2SiO_4 o SiO_2) al igual

que el corrimiento Burstin-Moss gracias a la ocupación de electrones libres en estados bajos de la banda de conducción del ZnO [49].

Procesos de tratamiento térmico (T.T.), a temperaturas entre 300 a 500 °C, han permitido mejorar la estructura cristalina wurtzita de películas de ZnO depositadas mediante técnicas de depósito físico en fase vapor, como sputtering. Sin embargo, cuando el ZnO es tratado a temperaturas mayores a los 700 °C, y dependiendo del gas ambiente, se puede inducir la formación de algunos defectos tales como V_O que propician la emisión de luz en el verde [56], vacancias de zinc (V_{Zn}) que promueven la emisión del color azul [57], así como oxígeno y zinc intersticial (O_i y Zn_i) que emiten en la región del amarillo-rojo [58], como se muestra en la Figura 8.

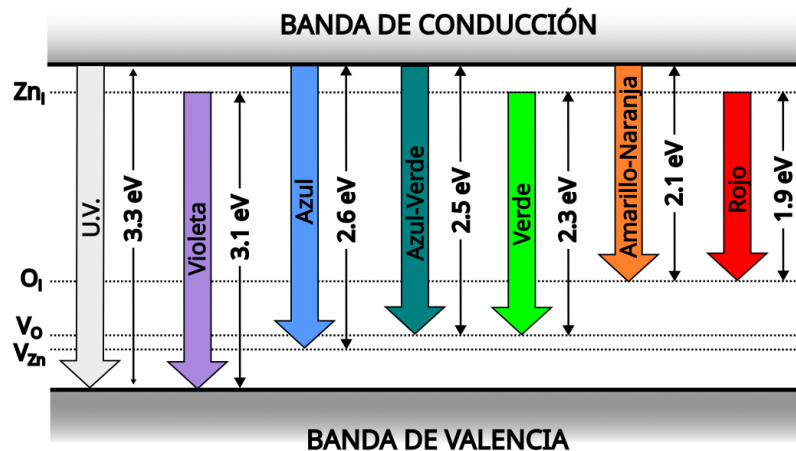


Figura 8: Transiciones a través de defectos en la estructura wurtzita del ZnO.

1.4.2. Confinamiento cuántico

La banda prohibida de nanoestructuras ($E_{g_{NC}}$) embebidas en una matriz con banda prohibida mayor ($E_{g_{Matriz}}$) propicia pozos de potencial finitos que permiten, desde el punto de vista de electrones y huecos, el confinamiento cuántico de las cargas generando niveles de energía discretos dentro de las bandas de valencia y conducción, como lo ilustra la Figura 9. La transición entre estos niveles, tanto para la excitación como para la relajación, será

entonces la suma de $E_{g_{NC}}$ y las transiciones entre los niveles de cada uno de los pozos de la banda de conducción y de valencia (ΔE_{g_n}) [59], [60].

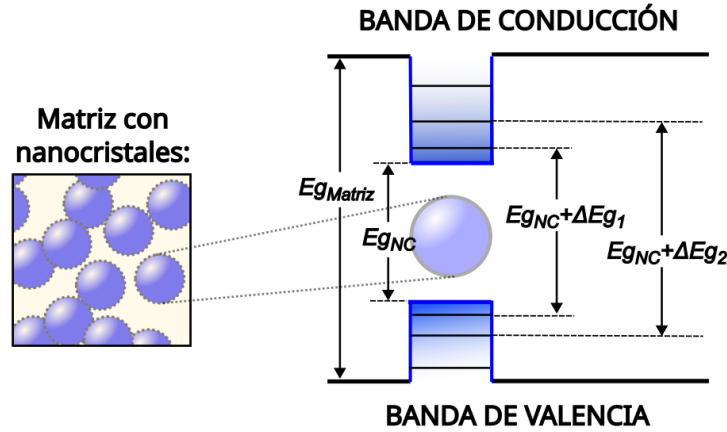


Figura 9: Niveles discretos presentes debido al confinamiento cuántico tanto para electrones y huecos

Debido a que la excitación de electrones dentro de los nanocristales crea pares de electrones y huecos, o excitones, es necesario que el tamaño de estas fases cristalinas confine ambas cargas a tamaños necesarios para que la fuerza de atracción de Coulomb permita que ambas cargas se recombinen y que semiconductores como el silicio, puedan, a pesar de ser de banda indirecta, emitir fotones de energía $E_{g_{NC}} + \Delta E_{g_n}$ (Figura 9). Por tanto, dependiendo del material semiconductor, si se busca luminiscencia el tamaño de los nanocristales con forma esférica (puntos cuánticos, QDs) (Figura 9), deben tener un valor máximo conocido como radio del excitón de Bohr r_B [61]:

$$\mu = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*} \quad (4)$$

$$r_B \propto \frac{\varepsilon a_H}{\mu} \quad (5)$$

Donde μ es la masa reducida del par electrón-hueco, m_e^* es la masa efectiva de electrones, m_h^* es la masa efectiva de huecos, ε la permitividad

dieléctrica del semiconductor y a_H el radio de Bohr. Para ZnO-NCs, $r_B \approx 2.34$ nm y para Si-NCs, $r_B \approx 5$ nm [62], [63].

En cuanto a la dependencia del tamaño de los nanocristales con la luminiscencia debida al confinamiento cuántico, se puede modelar por medio de la aproximación de masa efectiva (EMA) en la cual se parte de un cubo con potencial infinito en todas sus caras. La energía del estado cuántico es:

$$\Delta E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu l^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{2\mu l^2} \quad (6)$$

Donde \hbar es la constante de Planck reducida, n_x , n_y y n_z son los cuantos de energía correspondientes a cada uno de los 3 ejes coordenados y l es la longitud de los lados del cubo. Así, los estados más probables del confinamiento cuántico son los más bajos o de estado fundamental con $n_x = n_y = n_z = 1$. EMA aproxima la emisión debida al confinamiento cuántico haciendo correcciones geométricas en (6) para nanocristales con forma esférica, en matrices de potencial finito:

$$E_{sph} = E_{g_{NC}} + \frac{C}{d^2} \quad (7)$$

Donde C es el parámetro semi-empírico de confinamiento cuántico, dependiente tanto del material del nanocristal como de la matriz, y d es el diámetro del QD; por ejemplo, en [64] se reporta $C \approx 22.45$ eV nm² para Si-NCs embebidos en ZnO.

1.4.3. Transferencia de energía resonante entre defectos del ZnO y Si-NCs

Para dos sistemas cercanos en un material, se presenta transferencia de energía resonante dependiendo del traslape del espectro de emisión luminiscente de uno de los sistemas (donador) con el de absorción luminiscente del otro (aceptor) [65]. Esta transferencia se puede dar desde el

ZnO hacia otros materiales; como por ejemplo iones de tierras raras [66], [67], [68], [69] o nanoestructuras de silicio [70].

En el caso del ZnO y Si-NCs la transferencia de energía permite que la emisión debida a defectos del ZnO se convierta en energía de resonancia Förster (FRET) hacia Si-NCs ampliando así el espectro de emisión dependiendo del tamaño de estas nanoestructuras (Figura 10). Es necesario que estos dos sistemas se encuentren lo suficientemente cercanos, no mayor a una distancia conocida como separación de Förster [71], esto debido a que la resonancia requiere la interacción eléctrica de los momentos dipolares en ambos sistemas. En el caso de ZnO y Si-NCs esta distancia de resonancia es ~ 10 nm permitiendo que las emisiones debidas al confinamiento cuántico puedan extender el espectro de emisión hacia el infrarrojo [70].

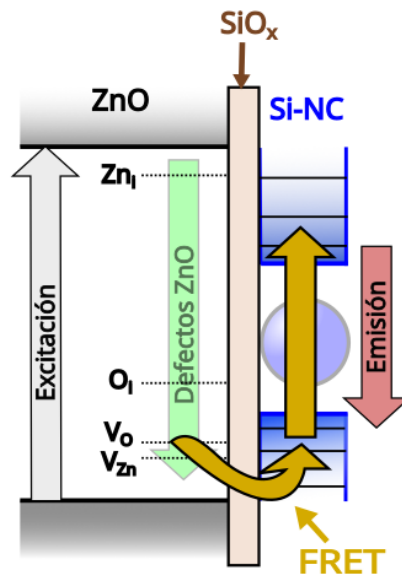


Figura 10: Transferencia de energía de resonancia de Förster desde defectos del ZnO a niveles inducidos por el confinamiento cuántico de Si-NCs. También se incluye la interfaz SiO_x entre ambos materiales

1.5. Resumen de los antecedentes

En la Figura 11 se muestra un resumen de las características luminiscentes y de CR del SiO_x y del ZnO . Así, al excitar ambas muestras por medio de la energía, de por ejemplo fotones de luz, se pueden caracterizar ambos materiales. Por lo tanto, si ambos hacen parte de la película activa de una MCR, se espera una transferencia de energía resonante entre ambos.

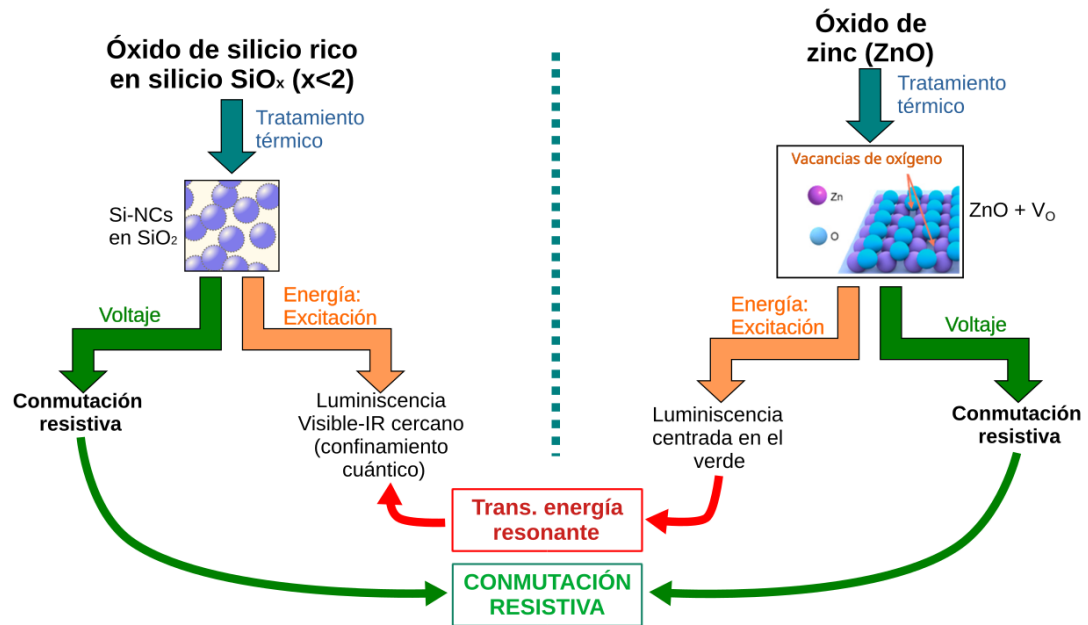


Figura 11: Antecedentes del SiO_x y del ZnO

Un adecuado tratamiento térmico del SiO_x genera la formación de Si-NCs, elemento esencial para la CR [26]. Para el caso del ZnO , se busca que durante la fabricación de las MCR no se presenten V_o que afecten las propiedades dieléctricas para que sea la aplicación del campo o estrés eléctrico quien genere V_o reversibles por el fenómeno de CR.

1.6. Objetivos del trabajo de investigación

1.6.1. Objetivo general

Investigar la CR bipolar por medio del control de la cantidad de defectos y la presencia de Si-NCs en matrices de ZnO simulando la formación de caminos conductivos preferenciales que den lugar al efecto de conmutación resistiva bipolar usando el modelo de desoxidación-oxidación.

1.6.2. Objetivos Específicos

- Estudiar las propiedades ópticas y estructurales del ZnO en relación con la generación de vacancias de oxígeno durante su depósito por RF Sputtering y posterior tratamiento térmico.
- Simular la conmutación resistiva bipolar usando la idea de configuración de vacancias de oxígeno en 2D para obtener el estado resistivo (ON / OFF).
- Fabricar y caracterizar estructuras ZnO y Si para conseguir Si-NCs embebidos en una matriz de ZnO.
- Simular la conmutación resistiva bipolar planteando nanocristales como vacancias de oxígeno fijas en 2D y 3D.
- Publicar los resultados significativos que relacionen los resultados experimentales y simulados.

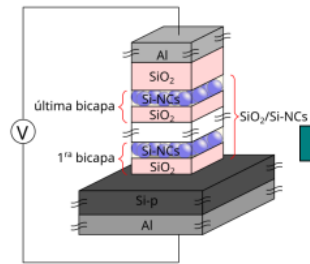
2. Metodología

La metodología seguida durante este trabajo de investigación se presenta en la Figura 12. Inicialmente se simuló en 2D, mediante el modelo de desoxidación-oxidación, los resultados $\log |I| - V$ de dispositivos de $\text{SiO}_2/\text{Si-NCs}$ con 1 y 3 bicapas caracterizados previamente. En estos dispositivos, los Si-NCs se modelaron como aglomerados de V_{O} fijas, es decir sitios con imposibilidad de recombinarse con iones de oxígeno (O_{ion}).

Después, se depositaron películas de ZnO por RF sputtering sobre sustrato de silicio y cuarzo. Por medio de XRD, XPS y FL, se consiguió establecer, a diferentes temperaturas de depósito, el estrés uniforme o isotrópico de la fase wurtzita del ZnO y su relación con transiciones luminiscentes de banda directa y las debidas a la presencia de V_{O} . De la misma manera, se investigó el aumento de V_{O} así como el cambio de las propiedades cristalográficas después de un tratamiento térmico de las películas de ZnO. Con estos resultados se fabricaron, caracterizaron y simuló en 3D MCR con óxido de ZnO sobre sustrato de silicio tipo p (Si-p).

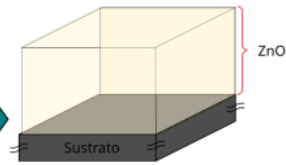
Posteriormente, se caracterizaron películas de ZnO con nanocristales de silicio embebidos (ZnO+Si-NCs) obtenidas por Co-Sputtering. Finalmente, debido a que las MCR fabricadas con el óxido ZnO+Si-NCs se obtuvo CR bipolar con mejores características, respecto a solo ZnO, estos dispositivos fueron simulados en 3D usando otro método de Monte Carlo (MC) para estimar la distribución aleatoria de Si-NCs (modelados como aglomerados esféricos de V_{O} fijas) en la matriz de ZnO.

Multip capas SiO₂/Si-NCs:



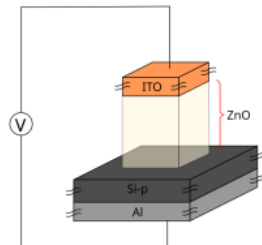
- Simulación 2D de los fenómenos de CR bipolar con nanocristales

Solo ZnO:



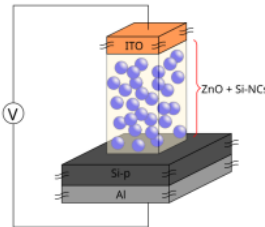
- Depósito y caracterización ZnO: Estudio de vacancias de oxígeno.

MCR con ZnO:



- Fabricación de dispositivos.
- Medición eléctrica.
- Simulación 3D de la CR bipolar.

Co-sputtering ZnO+Si-NCs:



- Fabricación de dispositivos.
- Caracterización del material.
- Medición eléctrica.
- Simulación 3D de los fenómenos de CR bipolar con nanocristales.

Figura 12: Metodología seguida durante el trabajo de investigación.

3. Simulación de la desoxidación-oxidación durante la conmutación resistiva bipolar y conducción de carga eléctrica

3.1. Transporte de iones de oxígeno

La escritura y el borrado de las MCR con comportamiento consistente en desoxidación-oxidación dependen de la generación y recombinación de V_o por la aplicación de una diferencia de potencial entre los electrodos. Por lo cual, una mayor velocidad de los O_{ion} dificulta la recombinación de estos con las V_o que conforman los FCs. De acuerdo con [72], la velocidad de migración de iones a través de cristales iónicos sometidos a altos campos eléctricos, o con películas de óxido muy delgado, puede ser calculada por medio del modelo de puntos-iónicos rígidos:

$$v = \frac{a}{t_0} \exp\left(-\frac{E_{Om}}{kT_j}\right) \sinh\left[\frac{q\varphi_{drift}a(-F^H)}{kT_j}\right] \quad (8)$$

Donde a es la periodicidad de las barreras, como se muestra en la Figura 13. $1/t_0$ es la frecuencia efectiva de los O_{ion} , E_{Om} la altura de las barreras para estos iones en movimiento, k es la constante de Boltzmann, T_j es la temperatura debida al calentamiento Joule, q es la carga fundamental, φ_{drift} es el coeficiente de arrastre de O_{ion} y F^H es el campo eléctrico que se asume como homogéneo. La magnitud y dirección de F^H viene dada por $(V_L - V_R)/L$ donde $(V_L - V_R)$ es la diferencia de potencial entre los electrodos o el voltaje

aplicado y L es el espesor del óxido o película activa. De esta manera, al ser los O_{ion} de carga negativa, la migración de estos es opuesta a F^H . La ecuación (8) es válida para cristales iónicos ya que toma en cuenta interacciones de los iones O^{2-} debidas a la repulsión de Coulomb y fuerzas de van der Waals de las configuraciones formadas por los enlaces iónicos. Para el ZnO, a pesar de ser un cristal covalente, debido a que la diferencia de electronegatividad es 1.79 eV, puede ser considerado como cristal iónico y por lo tanto (8) es aplicable para este material [45]. De igual manera ocurre con el SiO_2 gracias a que los enlaces Si-O pueden tener comportamiento iónico [73].

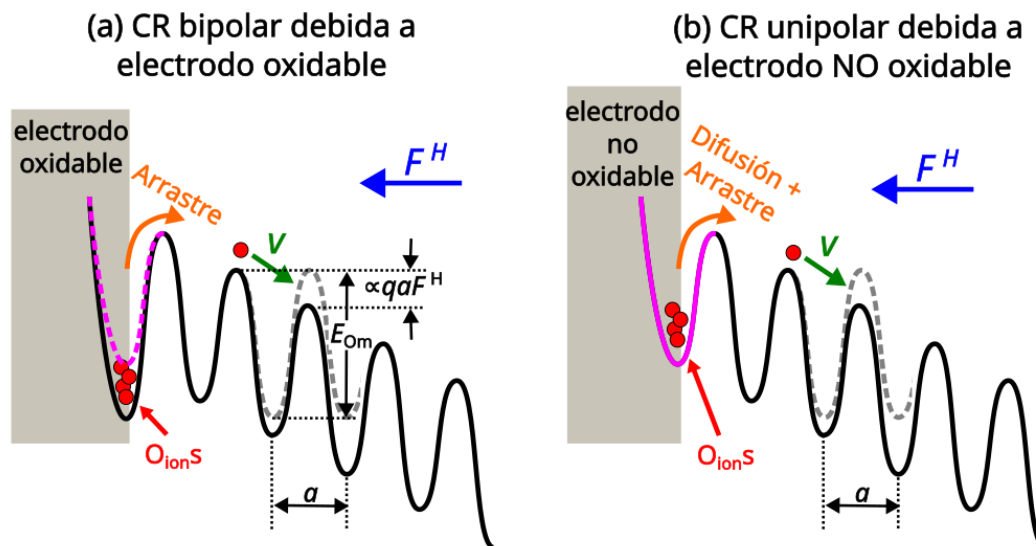


Figura 13: Modelo de puntos-iónicos rígidos para simular el arrastre de iones de oxígeno a través de barreras de potencial: (a) Modo bipolar: Con material oxidable en el electrodo izquierdo. (b) Modo unipolar: Con material no oxidable en el electrodo izquierdo.

En la Figura 13(a) se muestra como la interfaz entre un electrodo de material oxidable (por ejemplo: Al, Ti, TiN o TaN) y el óxido, se puede interpretar como un pozo de potencial profundo (~ 5 eV para el Al [74]) que atrapa O_{ion} impidiendo que, por difusión, estas cargas se puedan transportar sin que se aplique el suficiente campo eléctrico negativo F^H . Así, este

requerimiento de polarización negativa para reincorporar los O_{ion} al óxido favorece un comportamiento de CR bipolar (Figura 2(a)). Por otra parte, en la Figura 13(b) la inexistencia de pozos profundos, gracias al uso de metales nobles (como Pt, Ru o Au), permite que la difusión debido a únicamente la superación de las barreras E_{Om} (~ 1 eV) logre que en cualquier polaridad, después de sobrepasada cierta temperatura, los O_{ion} se difundan en el óxido; dando así el funcionamiento típico de la CR unipolar (Figura 2(b)) [75].

3.2. Modelado mediante método de Monte Carlo cinético de la generación y recombinación de vacancias de oxígeno durante la conmutación resistiva bipolar

En la Figura 14 se ilustran dos configuraciones de vacancias de oxígeno (CV_O) producidas por el proceso de desoxidación-oxidación en dos momentos de la CR bipolar en un óxido, durante el SET (Figura 14(a)) y durante el RESET (Figura 14(b)). Los O_{ion} (sitios grises) son sacados de su posición de equilibrio debido al arrastre producido por el campo eléctrico F a la velocidad v acumulándose estos en la interfaz entre el electrodo izquierdo y el óxido. El incremento del comportamiento metálico de los sitios con V_O (sitios color naranja) se explica por medio del decrecimiento del estado de valencia de los átomos semiconductores o metálicos cercanos, es decir una reducción de x en el caso de SiO_x ($x < 2$) o de y en el caso de ZnO_y ($y < 1$) [17], [30]. Así entonces, las cadenas de V_O o FCs conectan los electrodos permitiendo que la MCR pase al estado ON (Figura 14(a)). Cuando se aplica una diferencia de potencial opuesta, los O_{ion} acumulados en el electrodo izquierdo regresan al

óxido y algunas V_o del lado izquierdo del óxido se recombinan ayudando que la MCR pase al estado OFF (Figura 14(b)).

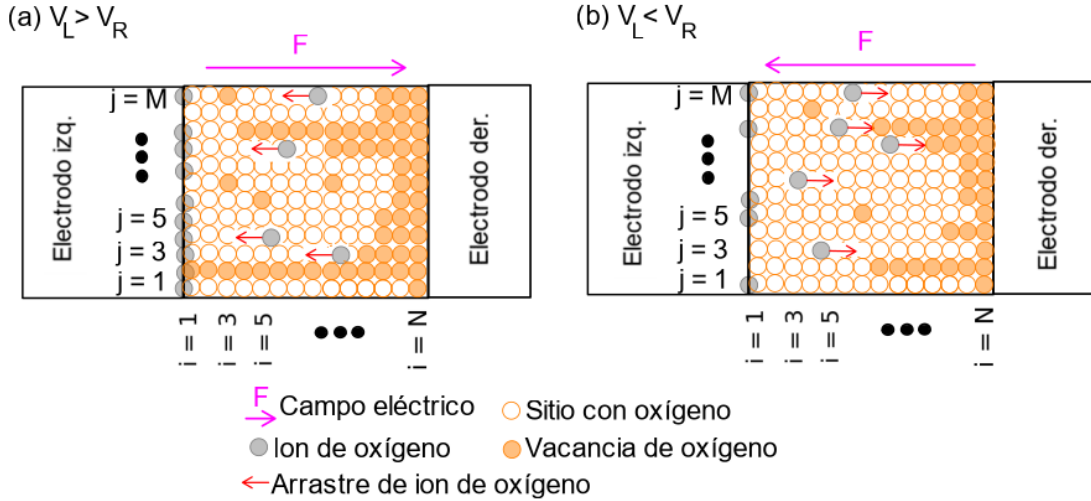


Figura 14: Proceso de desoxidación-oxidación en 2D durante (a) Generación de V_o y (b) recombinación de V_o . Estos procesos se dan gracias a la diferencia de potencial entre el electrodo izquierdo V_L y el electrodo derecho V_R

La probabilidad de generación de V_o en el sitio (i, j) , durante el tiempo t en que se dan estos procesos, está dada por [36]:

$$P_{ij}^G = \frac{t}{t_0} \exp \left[-\frac{E_{Oe} - q\gamma a F_{ij}^{nH}}{kT_r} \right] \quad (9)$$

$$F_{ij}^{nH} = \frac{|V_L - V_R|}{L - a \sum_{i=1}^N \delta_{V_o,ij}} \quad (10)$$

Donde E_{Oe} es la energía necesaria para mover un O_{ion} desde su posición de equilibrio, γ es un factor de corrección que toma dos valores, uno menor durante el RESET y otro mayor durante el FORMING o SET, F_{ij}^{nH} es el campo eléctrico no homogéneo que afecta a cada ion de oxígeno en su posición de equilibrio, el cual depende de la longitud de los filamentos conductivos, o cantidad de vacancias presentes en las N columnas de cada fila j (Figura 14), y T_r es la temperatura promedio del ambiente. En (10), $\delta_{V_o,ij}$ es la delta de

Kronecker con valor de 1 cuando el sitio (i, j) es V_O y 0 en el caso contrario. La relación t/t_0 en (9) está dada por la teoría armónica de la transición de estados (hTST) o teoría de Vyneyard usada para simulaciones kMC. Esta teoría supone que al estresar un O_{ion} , por ejemplo con el campo eléctrico F_{ij}^{nH} , como este oscila caóticamente en torno a su posición de equilibrio, acumula suficiente energía potencial para escapar del sitio (i, j) a la temperatura T_r (Figura 15). Por esto, a $1/t_0$ se le suele llamar frecuencia efectiva de la hTST y el número dado por t/t_0 se puede interpretar como la cantidad de intentos de escape de los O_{ion} , aumentado así la probabilidad de generar V_O . Además, el factor exponencial en (9) se le asocia a una relación de temperatura de Arrhenius para que el O_{ion} sobrepase la barrera de potencial E_{Oe} por medio del campo eléctrico F_{ij}^{nH} [34], [76], [77].

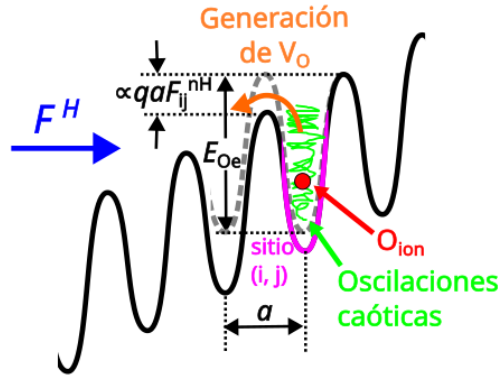


Figura 15: Generación de una vacancia de oxígeno en el sitio (i, j) .

La probabilidad de recombinación de O_{ion} en la estructura del óxido está definida por [36]:

$$P_{ij}^R = \frac{t}{t_0} \beta_R f_i \exp\left(-\frac{|v|t}{L_o}\right) \exp\left(-\frac{E_{Oe}}{kT_j}\right) \quad (11)$$

$$f_i = \begin{cases} 1, & x_i \leq vt \\ 0.3, & vt < x_i \leq vt + a \\ 0.1, & vt + a < x_i \leq vt + 3a \\ 0, & x_i > vt + 3a \end{cases} \quad (12)$$

En donde β_R es una constante de proporcionalidad del proceso de recombinación, f_i depende de la distancia del sitio (i, j) al electrodo izquierdo ($x_i = a \times i$) y la distancia que alcanza a recorrer un O_{ion} desde el electrodo izquierdo hacia el óxido durante el tiempo t , esto es el producto vt . L_O es la longitud de decaimiento de la concentración de O_{ion} en el lado izquierdo del óxido.

En la Figura 16(a) se muestra la recombinación exitosa entre un O_{ion} y la V_O en el sitio etiquetado como $(4, j)$ ubicado a una distancia $4a$ del electrodo izquierdo. Gracias a que a pesar de que por la expresión (12) el factor $f_{i=4}$ es 0.1, la distancia $vt = 2a$ es menor a L_O habilitando que el factor $\exp\left(-\frac{|v|t}{L_O}\right)$ de (11) no sea bajo y se dé la posibilidad de recombinar la V_O . En otras palabras, la rapidez del O_{ion} es suficiente para que llegue al sitio $(4, j)$, y que igualmente la v no sea tan alta para que se dé el proceso de recombinación. Por otra parte, en la Figura 16(b) se representa el caso en que la rapidez del O_{ion} es la suficiente para alcanzar el sitio $(4, j)$, esto es $f_{i=4} = 1.0$. Pero, al tener una velocidad alta ($vt \gg L_O$), el bajo valor del factor $\exp\left(-\frac{|v|t}{L_O}\right)$ de (11) reduce la P_{4j}^R y el O_{ion} no se recombina con la V_O .

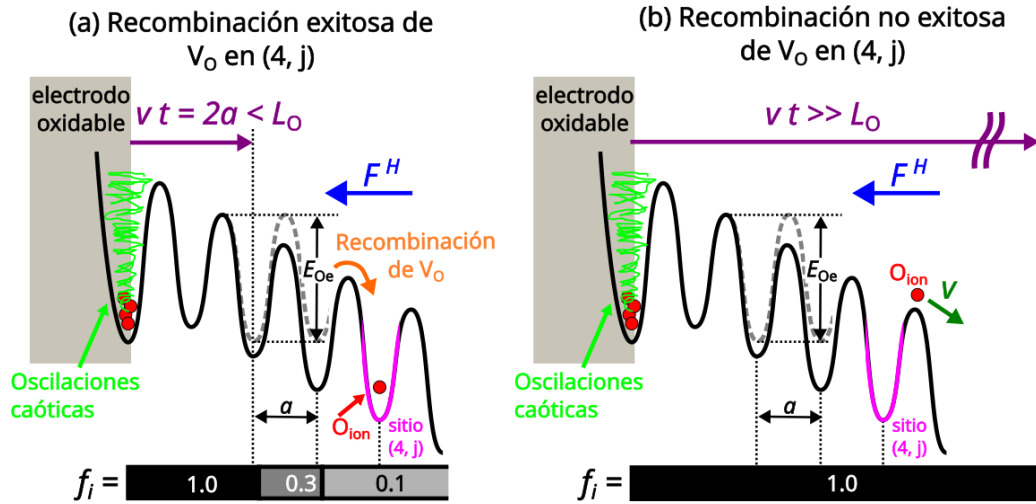


Figura 16: (a) Recombinación exitosa entre un ion de oxígeno y una vacancia en el sitio $(4, j)$. (b) Recombinación no exitosa de la vacancia de oxígeno ubicada en el sitio $(4, j)$ debido a la alta velocidad del O_{ion} .

Adicionalmente, el calentamiento Joule que interviene en la velocidad y la recombinação de los O_{ion} , calculadas en (8) y en (11) está definida por [78]:

$$T_J = T_r + |(V_L - V_R)I|R_{th} \quad (13)$$

Donde I es la corriente de la MCR, R_{th} es la resistencia térmica que relaciona el calentamiento Joule con la potencia eléctrica $|(V_L - V_R)I|$. Este incremento de temperatura no afecta la P_{ij}^G ya que el calentamiento se da principalmente en FCs ya formados [31], [79].

Para la implementación del proceso estocástico mediante kMC, por cada valor $(V_L - V_R)$ y corriente I del barrido de voltaje de la CR bipolar (Figura 2(a)) se sigue el algoritmo mostrado en el Figura 17. Si el sitio (i, j) no es una V_O fija (haciendo parte de nanocristales), se calcula la P_{ij}^G y la P_{ij}^R definidas en (9) y (11) además de un número aleatorio Rnd_{ij} en el intervalo $[0,1)$. Si el sitio es una V_O y $P_{ij}^R > Rnd_{ij}$, este deja de ser una V_O ; en el caso contrario, si no es una V_O y $P_{ij}^G > Rnd_{ij}$, pasa a ser una V_O [35].

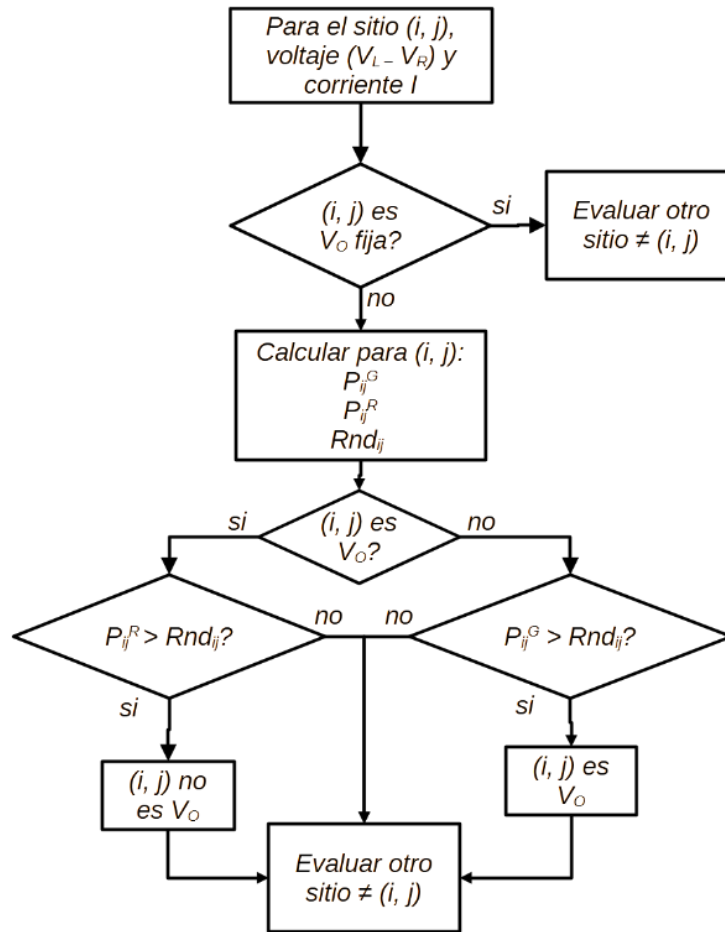


Figura 17: Algoritmo del proceso estocástico de la CR bipolar por cada sitio (i, j).

3.3. Mecanismos semi-empíricos de la conducción de carga eléctrica

Para las MCR bipolar basadas en estructuras MOS, tanto con SiO_x como ZnO_y, se han identificado experimentalmente dos mecanismos de conducción de carga eléctrica: 1) Poole-Frenkel (P-F) durante el estado OFF debido a la presencia de defectos que admiten la conducción por emisión térmica a través de trampas que han reducido su profundidad efectiva gracias al efecto Frenkel y 2) Limitación de corriente por carga espacial (SCLC) durante el estado ON

debido a que al formarse FCs completos es la carga espacial inyectada y no compensada, quien limita la corriente de carga. [10], [15], [80].

La densidad de corriente debida al mecanismo P-F, durante el estado HRS u OFF, se puede modelar mediante [81]:

$$J_{PF} = qN_c\mu|F^H| \exp\left(\frac{\beta\sqrt{|F^H|} - q\phi_t}{kT_r}\right) \quad (14)$$

Donde $\beta = \sqrt{q^3/\pi\epsilon}$, con ϵ como la permitividad dieléctrica, N_c es la densidad efectiva de estados en la banda de conducción, μ es la movilidad de los electrones, $q\phi_t$ es la profundidad de las trampas respecto a la banda de conducción (Figura 18(a)).

La densidad de corriente debida a SCLC, durante el estado LRS u ON, incluyendo el efecto Frenkel (SCLC-F) se modela mediante [82]:

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8}\mu\epsilon \frac{N_c}{N_{t0}} \frac{(F^H)^2}{L} \exp\left(\frac{0.891\beta\sqrt{|F^H|} - q\phi_t}{kT_j}\right) \quad (15)$$

Donde N_{t0} es la densidad de trampas. El factor exponencial es debido al efecto Frenkel para altos campos eléctricos ya que la reducción efectiva de la profundidad de las trampas $q\phi_t$ contribuye al aumento de la proporción de cargas libres para la conducción SCLC (Figura 18(b)).

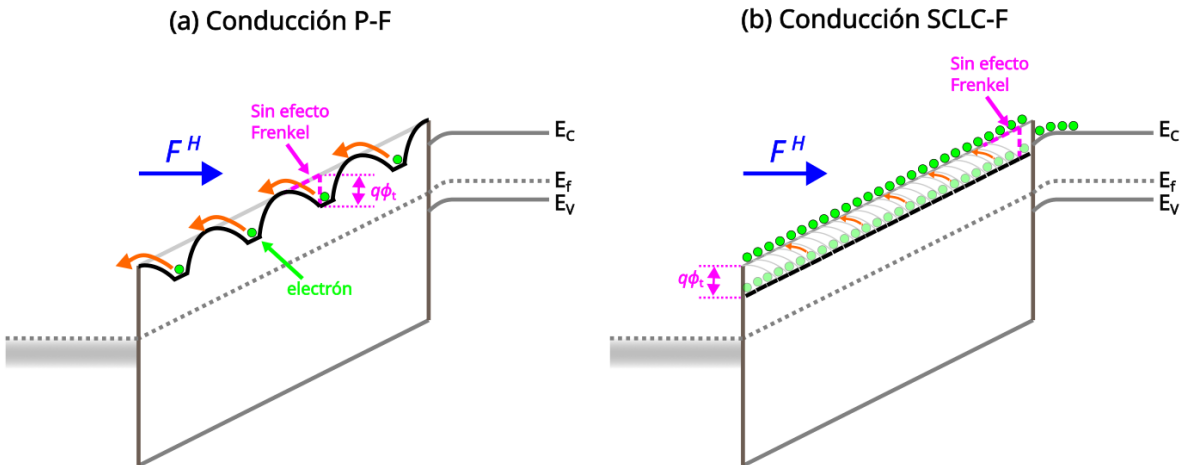


Figura 18: Mecanismos de conducción para memoria de conmutación bipolar: (a) Poole-Frenkel durante el estado OFF y (b) Limitación de corriente por carga espacial durante el estado de ON.

4. Propuesta de simulación semi-empírica de la conmutación resistiva bipolar en óxidos con nanocristales

Teniendo en cuenta que el método de kMC explicado en las Secciones 3.1 y 3.2 fue desarrollado previamente en otras referencias, en este capítulo se plantean métodos semi-empíricos que permiten extender este tipo de modelos a los mecanismos de conducción mencionados en la Sección 3.3. Adicionalmente, se explica un algoritmo propuesto para implementar la limitación de corriente en la simulación de la CR bipolar. También, se propone la aproximación de NCs como aglomerados de V_O fijas y se menciona como estas pueden modificar las CV_O . Al final de este capítulo se explica el planteamiento de otro método de MC para emular la configuración aleatoria de NCs en 3D a partir de escalones de corriente constante en curvas corriente-voltaje ($I - V$) experimentales.

4.1. Cálculo semi-empírico de la corriente usando configuraciones de vacancias de oxígeno y mecanismos de conducción de carga eléctrica

Para estimar mediante un valor numérico el estado conductivo de cada fila j (G_j) (Figura 14) y basándose en el modelo de Mott hopping [83], se propone que este depende de la cantidad adimensional w :

$$w = \frac{a \sum_{i=1}^N \delta_{V_0,ij} - L}{a_0} \quad (16)$$

Donde a_0 es la longitud de atenuación de la función de onda del electrón. Ya que la longitud del FC es $\left(a \sum_{i=1}^N \delta_{V_0,ij}\right)$ y si la tasa de crecimiento de $G_j(w)$ respecto a w es proporcional a su valor, se puede esperar que:

$$\frac{dG_j}{dw} = AG_j + B \quad (17)$$

Donde A y B son constantes que dependen de las siguientes condiciones:

- $L \gg a_0$
- Cuando el FC está completo: $G_j|_{w=0} = 1$.
- Sin FC: $\lim_{w \rightarrow -L/a_0} G_j \cong 0$ y $\left.\frac{dG_j}{dw}\right|_{w \rightarrow -L/a_0} \cong 0$.

Usando $A = 1$ y $B = 0$ se cumplen estas condiciones y por lo tanto una solución de la ecuación diferencial (17) es:

$$G_j = e^w = \exp\left(\frac{a \sum_{i=1}^N \delta_{V_0,ij} - L}{a_0}\right) \quad (18)$$

Para obtener el estado N_S total de cada CV₀ se considera a los estados G_j de cada fila proporcionales a la conductividad que, al ser paralelas, se suman. Teniendo en cuenta que para los dispositivos MOS y MOM estos suelen tener corriente ON en órdenes de magnitud mayores que el estado OFF, es conveniente usar el logaritmo de la suma de los estados G_j para las M filas (Figura 14):

$$N_S = \frac{\ln\left(\sum_{j=1}^M G_j\right)}{M} \quad (19)$$

Donde M es el número de filas de la simulación 2D. En la Figura 19(a) se esquematiza el ciclo cerrado ideal de N_S en cada valor del barrido de voltaje ($V_L - V_R$). En este se identifican tres valores estables para las distintas CV₀:

El estado FRESCO ($N_S = N_{FS}$), estado HRS u OFF ($N_S = N_{HRS}$), y el estado LRS u ON ($N_S = N_{LRS}$). De esta manera son necesarios algunos valores específicos de $(V_L - V_R)$: El voltaje para el electro-formado o FORMING ($V_L - V_R = V_{FORMING}$), para el SET ($V_L - V_R = V_{SET}$) y el requerido para el RESET ($V_L - V_R = V_{RESET}$).

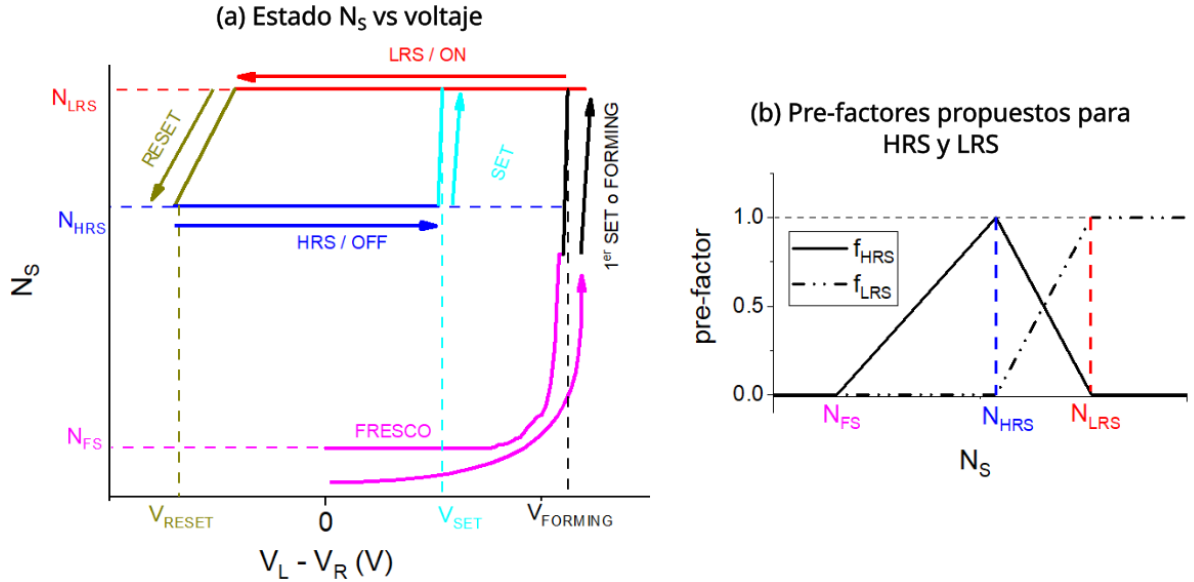


Figura 19: (a) Comportamiento ideal del estado N_S durante el barrido del voltaje ($V_L - V_R$). (b) Pre-factores propuestos para relacionar N_S con los diferentes mecanismos de conducción de carga a HRS (OFF) y LRS (ON)

Así entonces, el cálculo de las componentes de densidad de corriente J_{HRS} y J_{LRS} usando los pre-factores lineales f_{HRS} y f_{LRS} definidos en la Figura 19(b), las densidades de corriente (13) y (14), y factores de ajuste K_{HRS} y K_{LRS} es:

$$J_{HRS} = J_{PF} f_{HRS} K_{HRS} \quad (20)$$

$$J_{LRS} = J_{SCLC} f_{LRS} K_{LRS} \quad (21)$$

Entonces, estas expresiones permiten calcular la corriente I del dispositivo de área A por cada CV_0 y valor de voltaje ($V_L - V_R$):

$$I = (J_{HRS} + J_{LRS})A \quad (22)$$

Así el método propuesto que complementa el kMC es el mostrado en la Figura 20. Esta metodología para el cálculo de corriente tiene como ventaja la posibilidad de usar otros mecanismos de conducción de carga semi-empíricos diferentes al P-F o SCLC-F. Tradicionalmente para las MCR se realiza el cálculo de la corriente basándose en el transporte de carga asistido por cada una de las V_O , haciendo que las simulaciones sean computacionalmente más exigentes y tiempos de cálculo altamente dependientes del tamaño del óxido [32], [35], [37].

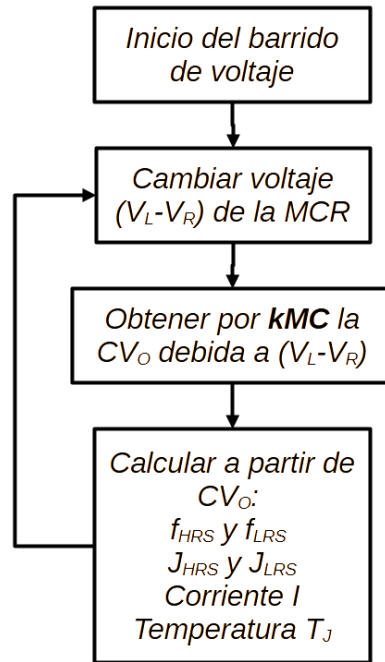


Figura 20: kMC propuesto usando CV_O para calcular la corriente I en cada paso de voltaje del ciclo de la CR bipolar

4.2. Implementación de la limitación de corriente a la simulación de conmutación resistiva bipolar

Experimentalmente, las MCR requieren evitar el rompimiento dieléctrico irreversible del óxido a través de la limitación de corriente a cierto valor I_{max} [78]. Para el tipo de simulación de este trabajo, esta limitación no solo consiste en disminuir la corriente cuando $I > I_{max}$, también es necesario controlar que la CV_O no sea tal para que el estado N_S a cierto voltaje ($V_L - V_R$) provoque una corriente en ordenes de magnitud mayor a I_{max} [36].

Al respecto, se propone el algoritmo mostrado en la Figura 21. En este, para cada nuevo voltaje ($V_L - V_R$) y temperatura T_j (definida en (13)) debida a valores previos de corriente y voltaje: Se crea una copia de la actual CV_O en CV_{Ocopy} ; después se obtiene la nueva CV_O usando el tiempo $t = t_{init}$ cuando $I < I_{max}$. A continuación, se calcula la corriente para esa nueva CV_O ; si $I > I_{max}$, entonces la CV_{Ocopy} se recupera y t_{init} es reducido dividiendo su valor entre 1.1^y e incrementado y en una unidad por cada intento hasta que $I \leq I_{max}$; o hasta que $y > 100$ entonces se asume que la CV_O no ha sido modificada e $I = I_{max}$.

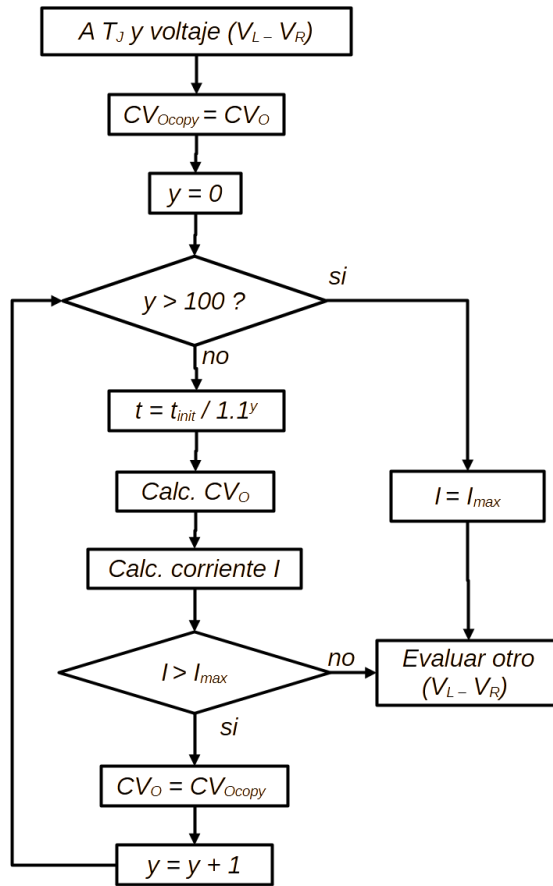


Figura 21: Algoritmo para la implementación de la limitación de corriente

4.3. Modelado de nanocristales como vacancias de oxígeno fijas

Para modelar los Si-NCs, tanto en matrices de SiO₂ como ZnO, se propone que sean asumidos como aglomerados de V_O inmodificables o con imposibilidad de recombinación con O_{ion}. En la Figura 22 se muestra una modificación del proceso de desoxidación-oxidación ilustrado en la Figura 14 donde se ha incluido un NC compuesto por V_O fijas de color azul. En este caso se espera que en las filas que incluyen estas V_O fijas se formen

prioritariamente FCs debido a que F_{ij}^{nH} , definido en (10) es mayor y por lo tanto aumenta la P_{ij}^G . Físicamente la formación preferencial de los FCs cercanos a estas estructuras se explica si se entiende a estos NCs como sitios conductivos que reducen la distancia equivalente entre electrodos y, por lo tanto, inducen un mayor campo eléctrico F_{ij}^{nH} . Así esto corresponde a la formación de FCs reportado anteriormente para películas de SiO_x [16].

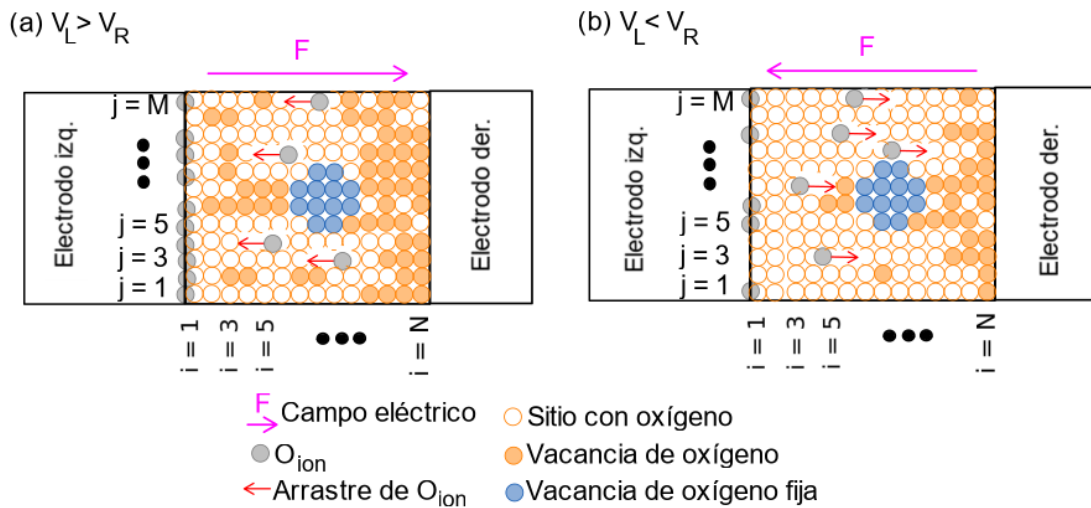


Figura 22: Proceso de desoxidación-oxidación en 2D incluyendo NCs formados por V_O fijas durante: (a) Generación de V_O y (b) recombinación de V_O . Estos procesos se dan gracias a la diferencia de potencial entre el electrodo izquierdo V_L y el electrodo derecho V_R .

En el proceso de simulación la no modificación de los sitios que componen estos aglomerados de V_O fijas es incluido en el algoritmo presentado en la Figura 17. Si el sitio (i, j) es una de estas V_O fijas, se evalúa directamente otro sitio y se evita el cálculo probabilidades P_{ij}^G , P_{ij}^R al igual que el número aleatorio Rnd_{ij} .

4.4. Propuesta semi-empírica para simular la configuración de nanocristales embebidos en un óxido

Sin tener en cuenta la generación o recombinación de V_O , es posible relacionar escalones de corriente constante en curvas $I-V$ con la configuración de NCs en un óxido [84] (Figura 23(a)). Para esto se aproxima la forma de los NCs en 3D como esferas de diámetro d . Si dos de estos NCs se encuentra a una distancia vertical t_{np-np} y son colineales en dirección al campo eléctrico F , se puede aproximar esta disposición de los NCs como un capacitor de placas paralelas con capacitancia (Figura 23(b)):

$$C = \frac{\pi d^2 \varepsilon}{4t_{np-np}} \quad (23)$$

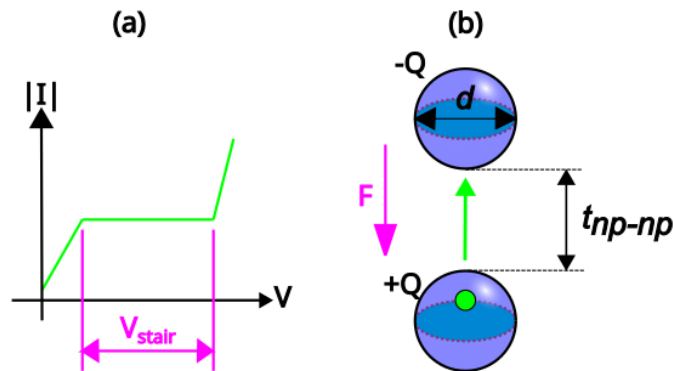


Figura 23: (a) Escalón de corriente constante debido al bloqueo de Coulomb. (b) Configuración de dos NCs colineales y paralelos al campo eléctrico F . Estos forman un capacitor de placas paralelas con carga Q

Cuando se tienen NCs embebidos en un dieléctrico con permitividad ε se puede dar un efecto conocido como bloqueo de Coulomb. Este, a pesar de ser un fenómeno abordado desde la física clásica, solo se presenta a escala nanométrica ya que la repulsión electrostática entre un electrón y la carga de los NCs ($+Q$ y $-Q$ en la Figura 23(b)) es tan alta que el transporte ayudado por la energía térmica no es posible. Así, esto restringe el transporte de los

electrones entre NCs vecinos. Esto se manifiesta en escalones de corriente constante durante un cambio de voltaje V_{stair} (Figura 23(a)). En trabajos desarrollados sobre este fenómeno, se define a la energía qV_{stair} necesaria para cambiar la carga del capacitor desde Q a $(Q + q)$ y transferir un electrón [85]:

$$qV_{stair} = \frac{q^2}{2C} \quad (24)$$

Usando la capacitancia C definida en (23) se obtiene:

$$t_{np-np} = \frac{\pi d^2 \varepsilon V_{stair}}{2q} \quad (25)$$

Entonces, si se tienen NCs esféricos ubicados aleatoriamente en una matriz de óxido y este es estresado eléctricamente presentando escalones de corriente constante durante el barrido de voltaje V_{stair} , se puede relacionar matemáticamente la distancia vertical promedio entre NCs vecinos (t_{np-np}) con el tamaño de estos (d).

Adicional al bloqueo de Coulomb, se propone usar el método de MC (en 3D) mostrado en la Figura 24, el cual consiste en: Inicialmente se ubican aleatoriamente n NCs esféricos de volumen $V_{NC} = \pi d^3/6$ teniendo en cuenta el volumen total esperado del material de los nanocristales (V_{mat}). Como no todos los NCs están separados entre sí, es decir pudiéndose dar la posibilidad de encontrar aglomerados de 2 o más NCs y, que además los NCs con centros cercanos a las fronteras del volumen a simular pueden quedar incompletos, se calcula el volumen total ocupado por los NCs (V_{T-NCs}), se compara con el V_{mat} esperado, y se agregan más NCs ubicados aleatoriamente hasta cumplir con la conservación del volumen del material ($V_{T-NCs} \cong V_{mat}$) para usar la CV_O fijas obtenidas en la simulación kMC de CR bipolar en 3D. Adicionalmente, se calcula la distancia promedio (t_{np-np}) entre NCs cercanos, colineales y paralelos al eje z (paralelo al campo eléctrico aplicado). El resultado de este método de MC junto a (25) permite estimar semi-empíricamente los valores

t_{np-np} y d . Así, esta metodología propuesta permite simular óxidos en los cuales no es posible tener un control preciso de la ubicación de NCs, como es Si-NCs ubicados aleatoriamente en ZnO a través de la técnica Co-sputtering (ZnO+Si-NCs).

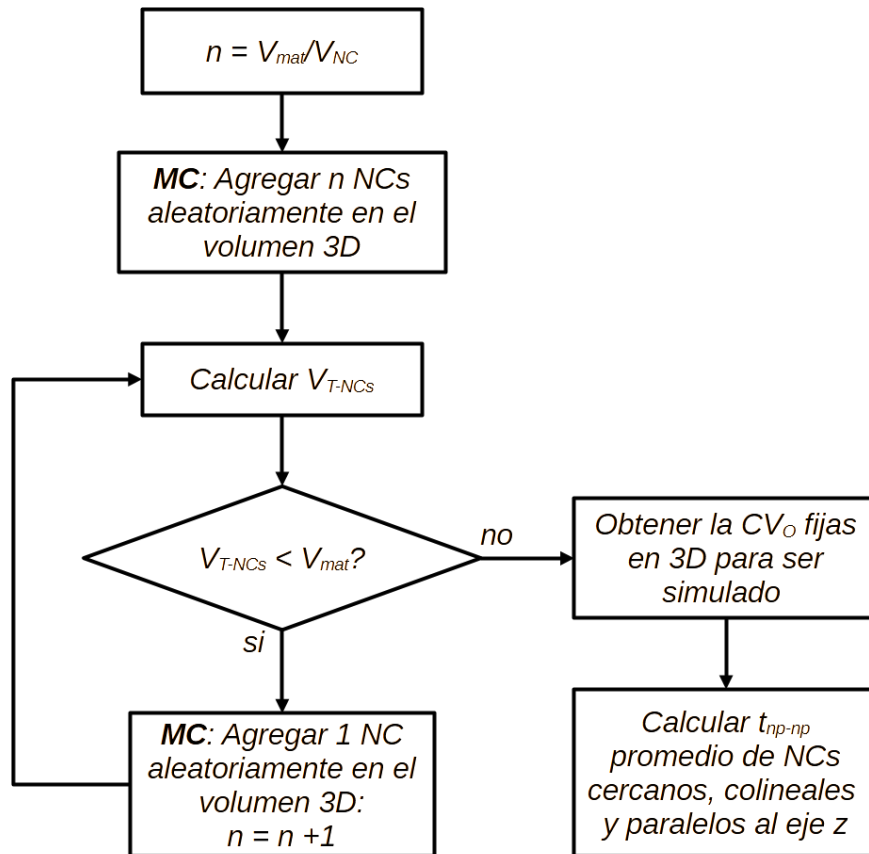


Figura 24: Método de Monte Carlo (MC) para conseguir la CV_0 fijas en 3D con n NCs esféricos de volumen V_{NC} y distancia promedio t_{np-np} entre NCs cercanos y colineales paralelos al eje z .

5. Resultados

5.1. Proceso 1: Simulación de memorias de conmutación resistiva bipolar compuestas por multicapas SiO₂/Si-NCs

Buscando comprobar las propuestas de simulación, se realizó el estudio de dispositivos MOS compuestos por la estructura multicapa SiO₂/Si-NCs mostrada en la Figura 25(a) con 1 bicapa (1x(SiO₂/Si-NCs)) y 3 bicapas (3x(SiO₂/Si-NCs)). Estos dispositivos fueron previamente fabricados y caracterizados en nuestro grupo de investigación, los cuales mostraron el comportamiento de CR bipolar. La fabricación se consiguió mediante el depósito de multicapas Si/SiO₂ sobre un sustrato de Si (001) tipo p (Si-p) con resistividad 1-5 Ωcm por RF sputtering a 500 °C. Posteriormente para conseguir multicapas SiO₂/Si-NCs se realizó un tratamiento térmico a 1100 °C durante 2 horas (h) en ambiente de nitrógeno [26]. En la Figura 25(b) se muestra una imagen conseguida por microscopia de transmisión de electrones a alta resolución (HRTEM), permitiendo confirmar la presencia de Si-NCs intercalados entre capas de SiO₂ con un diámetro similar al espesor de la película de Si depositada.

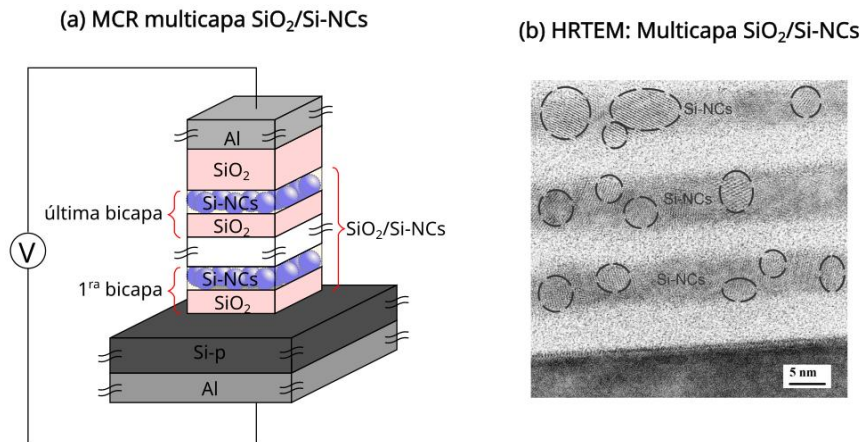


Figura 25: (a) MCR con estructura multicapa $\text{SiO}_2/\text{Si-NCs}$ (6 nm de diámetro/6 nm de espesor) con capa superior de SiO_2 (10 nm de espesor). (b) Imagen de la multicapa $\text{SiO}_2/\text{Si-NCs}$ conseguida mediante HRTEM tomado de [86].

Para este dispositivo MOS la CR bipolar presenta los procesos de FORMING y SET en acumulación (voltaje negativo en el electrodo superior de Al) y el RESET en inversión (voltaje positivo en el electrodo superior de Al); es decir, que el electrodo izquierdo del dispositivo de la Figura 22 es el conjunto del sustrato de Al/Si-p y el electrodo derecho el Al superior. En trabajos previos sobre subóxidos de silicio han reportado que la CR en este material se debe a la desoxidación-oxidación del SiO_2 . Por medio de mediciones XPS de multicapas $\text{SiO}_2/\text{Si-NCs}$, se ha encontrado especies Si^{3+} relacionado con enlaces $\text{O}_3\equiv\text{Si-Si}$ que promueven la generación y recombinación de V_{O} entre Si-NCs [15], [26]. Por lo que, la simulación de CR bipolar basada en $\text{SiO}_2/\text{Si-NCs}$ por medio del modelo de desoxidación-oxidación es adecuado para este dispositivo.

De esta manera, los valores usados en las ecuaciones (8)-(11), (13)-(15) y (19)-(22) son los especificados en la Tabla 1. Estos fueron obtenidos de estudios previos y otros datos de manera semi-empírica (fuente negrilla en la Tabla 1) de las curvas experimentales $\log |I| - V$ y ajustadas a la simulación kMC en 2D.

Tabla 1: Parámetros usados durante la simulación en 2D de la CR bipolar para multicapas SiO₂/Si-NCs.

Parámetro para la simulación en 2D	Símbolo	1x(SiO ₂ /Si-NCs)	3x(SiO ₂ /Si-NCs)
Tiempo para la generación o recombinación de V ₀	t_{init}	5 μs	
Frecuencia efectiva de la hTST para los O _{ion}	$1/t_0$	10^{13} Hz [34]	
Energía de O _{ion} desde posición de equilibrio	E_{0e}	1 eV [36]	
Factor de corrección para la generación de V ₀ durante el FORMING y el SET	γ	4.6	
Factor de corrección para la generación de V ₀ durante el RESET	γ	0.4	
Espesor del óxido	L	22 nm	46 nm
Número de V ₀ inicial (no Si-NCs)	V_{0init}	40	380
Constante de red	a	0.5 nm [87]	
Constante para la recombinación de V ₀	β_R	6×10^6	
Longitud de decaimiento de la concentración de O _{ion}	L_O	$6.3 \times a$	
Barrera para la migración de O _{ion}	E_{Om}	1 eV [36]	
Coefficiente de arrastre de O _{ion}	φ_{drift}	8	
Longitud de atenuación del electrón	a_0	0.33 nm [36]	
Factor de ajuste para el estado OFF	K_{HRS}	8×10^{-23}	8×10^{-20}
Movilidad del electrón	μ	1.45×10^3 cm ² /Vs [87]	
Densidad efectiva de estados en la banda de conducción	N_C	2.86×10^{19} /cm ³ [87]	
Permitividad dieléctrica	ϵ	11.9 (8.85×10^{-14}) F/cm [87]	
Profundidad de trampas respecto a la banda de conducción	$q\phi_t$	0.1 eV	
Factor de ajuste para el estado ON	K_{LRS}	3×10^{-35}	1×10^{-30}
Área del dispositivo	A	1 mm ²	
Resistencia térmica de los FCs	R_{th}	8×10^7 K/W	9×10^5 K/W
N _S durante ON	N_{LRS}	0.2	
N _S durante OFF	N_{HRS}	-0.7	-1
N _S durante el estado FRESCO	N_{FS}	-1.4	-2

5.1.1. Simulación en 2D de la memoria de conmutación resistiva bipolar con una bicapa SiO₂/Si-NCs

Las simulación de las CV_O en 2D para la MCR 1x(SiO₂/Si-NCs) a diferentes estados resistivos es el mostrado en la Figura 26. El número de V_{Oinit} ubicadas aleatoriamente en el estado FRESCO fue ajustado al $V_{FORMING}$ experimental. Después de estresar eléctricamente este dispositivo se obtienen FCs completos formándose preferencialmente a través de los Si-NCs logrando así el proceso de FORMING, como lo muestra la Figura 26(b). Al aplicar un voltaje $V_L - V_R$ negativo, las V_O son recombinadas con O_{ion} cerca del sustrato Si-p o electrodo izquierdo permitiendo que la MCR se cambie al estado OFF, como se ilustra en la Figura 26(c). Después de realizar un cambio de polaridad ($V_L - V_R$ positivo) cadenas de V_O forman los mismos o nuevos FCs completos ayudando a que la MCR simulada logre regresar al estado ON por medio del proceso de SET (Figura 26(d)).

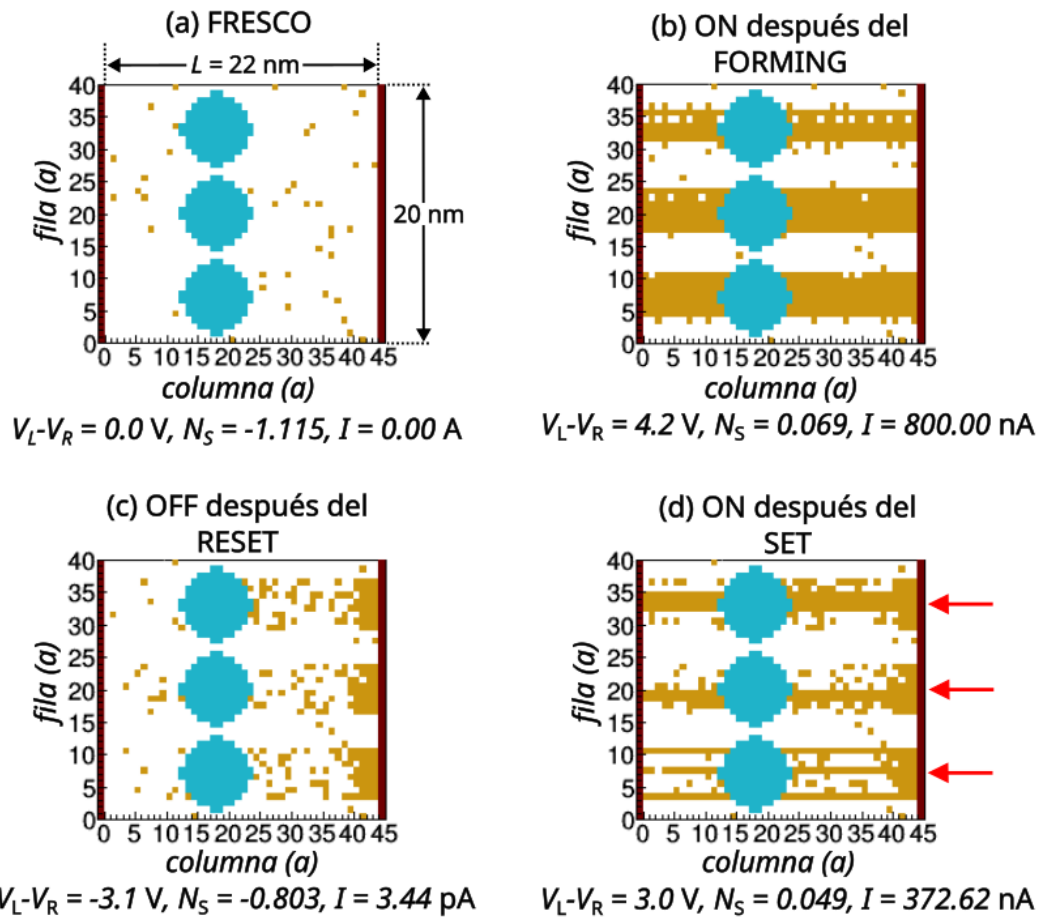


Figura 26: Simulación de las CV_0 en 2D de la MCR $1x(\text{SiO}_2/\text{Si-NCs})$, los sitios color naranja son V_0 , los azules son V_0 fijas que emulan los Si-NCs de 6 nm de diámetro. Los estados mostrados son: (a) Estado FRESCO con las V_{0init} distribuidas aleatoriamente. (b) Estado LRS u ON después del FORMING. (c) Estado HRS u OFF después del RESET. (d) Estado ON después del SET.

Como se mencionó anteriormente, la formación de FCs se da preferencialmente a través de los Si-NCs o en las filas donde se presentan la mayor cantidad de V_0 fijas (indicado por las flechas rojas en la Figura 26(d)). Los valores simulados del estado N_S así como la corriente experimental y simulada durante el FORMING, RESET y SET de la CR bipolar es el mostrado en la Figura 27. Para estos dispositivos MOS, la CR bipolar se presenta de manera similar a la ya reportada en dispositivos MOM en cuanto a que su curva experimental $\log |I| - V$ es simétrica (niveles de corriente similares en ambas

polarizaciones) respecto a $V_L - V_R = 0$ V [1] como lo muestran la curva roja de la Figura 27(b).

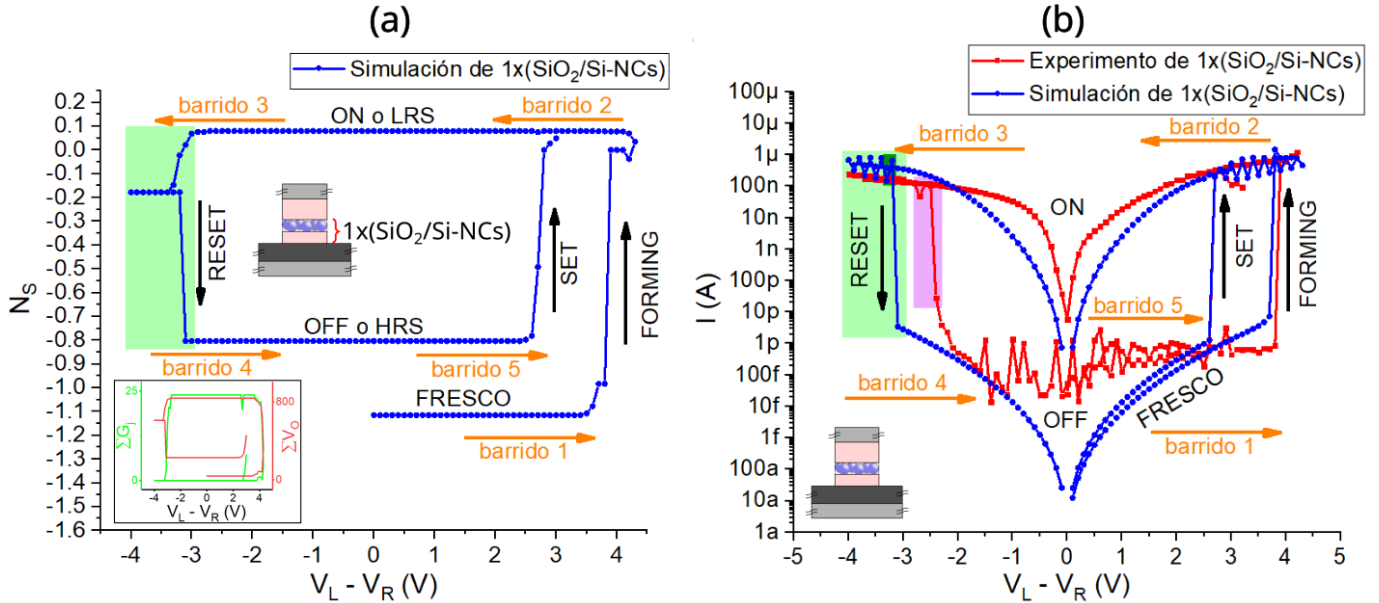


Figura 27: Dispositivo MCR 1x(SiO₂/Si-NCs). Ciclo de CR bipolar: (a) Simulación de $N_s - V$, dentro del recuadro $\sum_{j=1}^M G_j - V$ y $\sum V_o - V$. (b) Experimento y simulación de $\log|I| - V$. Barrido 1 desde 0.0 a 4.2 V, barrido 2 desde 4.2 a 0.0 V, barrido 3 desde 0.0 a -4.0 V, barrido 4 desde -4.0 a 0.0 V y barrido 5 desde 0.0 a 3.0 V.

Como se aprecia en la Figura 27(b), el proceso de FORMING se da de manera abrupta a un voltaje experimental de $V_{FORMING} = 3.9$ V y simulado de $V_{FORMING} = 3.8$ V. También, se puede notar que la simulación del proceso de SET abrupto se ajusta de manera satisfactoria al $V_{SET} = 2.7$ V (Figura 27(a)). A través del barrido de voltaje $V_L - V_R < 0$ V se realiza el proceso de RESET desde el estado LRS u ON al estado HRS u OFF. A nivel experimental, el voltaje en el cuál ocurre esto es $V_{RESET} = -2.4$ V mientras que a nivel simulación se da a $V_{RESET} = -3.1$ V. Esta diferencia con la simulación se debe a la naturaleza caótica del proceso estocástico de la CR bipolar aunado al hecho de que no se conoce con certeza la posición y el tamaño de los Si-NCs embebidos en toda la matriz SiO₂ del dispositivo.

Con el objetivo de demostrar la validez de la ecuación (19) propuesta para determinar el estado N_S , dentro de la Figura 27(a) se muestra $\sum_{j=1}^M G_j$ y la suma total de V_O ($\sum V_O$), durante los 5 barridos de voltaje. En el comportamiento de la curva $\sum V_O - V$ se pueden identificar tres niveles estables correspondientes a los estados FRESCO, ON y OFF. Teniendo en cuenta que las MCR tipo VCM, como las analizadas en este trabajo, dependen de la longitud de las cadenas de V_O que conectan ambos electrodos, el solo hecho de calcular $\sum V_O$ no es suficiente. Al respecto, se espera que el bucle sea cerrado al final de los barridos de voltaje, como sí ocurre en el gráfico de $N_S - V$ y no en la curva $\sum V_O - V$ (Figura 27(a)). Adicionalmente, si se observa la CV_O a $V_L - V_R = 3.0$ V (Figura 26(d)), este tiene un número bajo de $\sum V_O$ respecto a la CV_O a $V_L - V_R = 4.2$ V (Figura 26(b)), a pesar de ser ambos estados de baja resistividad o estado ON. Por otro lado, en la grafica $\sum_{j=1}^M G_j - V$ tampoco se cierra el bucle al final de los barridos de voltaje, además de que no se diferencia entre el estado FRESCO y el estado OFF como si ocurre con $N_S - V$ (Figura 27(a)).

Para esta MCR se puede apreciar que el proceso de RESET es durante el barrido de voltaje 4 desde -4.0 V a 0.0 V, tanto experimentalmente (zona magenta en la Figura 27(b)) como lo conseguido con la simulación (zonas verdes en la Figura 27). Por lo tanto, es pertinente analizar por medio de los resultados de simulación como se da este fenómeno ya que habitualmente en otros trabajos de investigación para la CR bipolar experimental el RESET se da durante el aumento del voltaje $|V_L - V_R|$ no durante su disminución [1]. Algunas CV_O de esta MCR son los presentados en la Figura 28: en $V_L - V_R = -3.2$ V durante el barrido 3 de la Figura 25(b), al máximo voltaje negativo $V_L - V_R = -4.0$ V, antes del RESET a $V_L - V_R = -3.2$ V durante el barrido 4 de la Figura 25(b) y después del RESET a $V_L - V_R = V_{RESET} = -3.1$ V. Así entonces, durante el barrido desde -3.2 V a -4.0 V, algunas V_O cercanas al sustrato de

Si se recombinan con O_{ion} reduciendo el estado N_S desde -0.022 a -0.179 , pero manteniendo la MCR en estado ON (LRS) (Figura 27(a)) debido a la presencia de FCs gruesos a lo largo de los Si-NCs, como se observa en las Figuras 28(a) y (b). Como el cambio en la temperatura T_J afecta la distancia simulada vt que podrían recorrer los O_{ion} (en virtud de la ecuación (8)), la probabilidad de recombinación se ve reducida ya que los O_{ion} no se pueden recombinar. Por ejemplo, a $V_L - V_R = -4.0$ V la $T_J = 443.13$ K produce una distancia $vt = 1446a$, la cual es mucho mayor al espesor del óxido $L = 45a$, evitando así la recombinación de las V_O en el óxido.

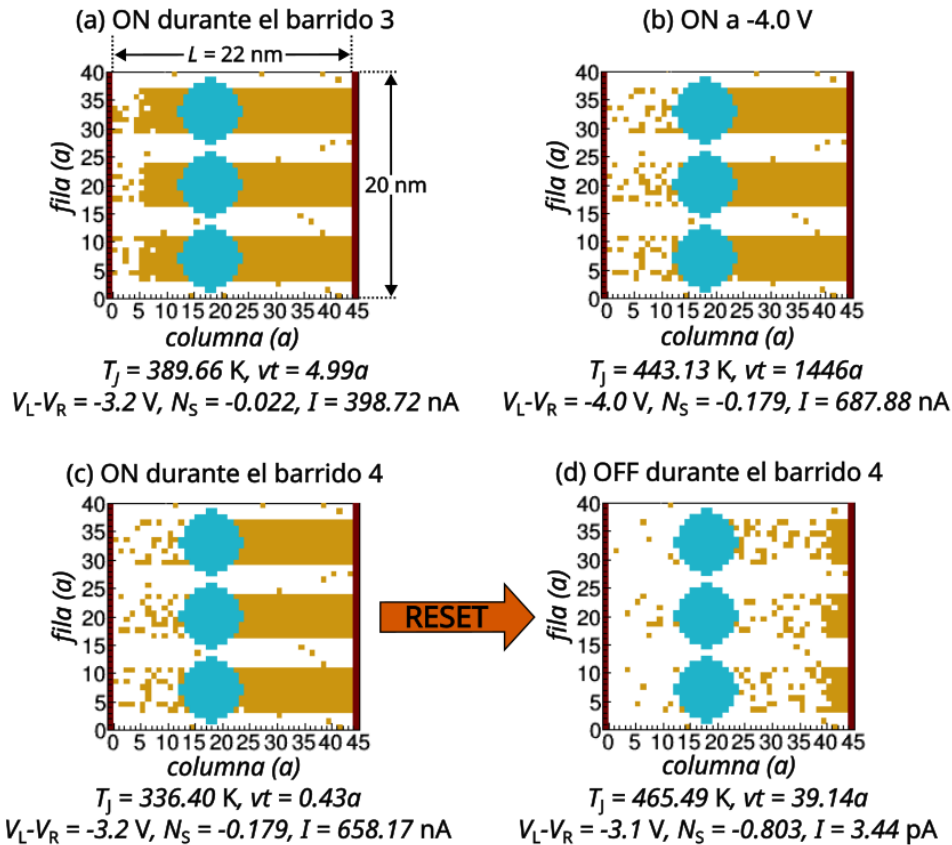


Figura 28: CV_O obtenidas a partir de la simulación de la MCR $1x(SiO_2/Si-NCs)$ durante los barridos de voltaje negativo para alcanzar el proceso de RESET. También se especifican la temperatura debida al calentamiento de Joule (T_J), la distancia que pueden recorrer los O_{ion} (vt), el voltaje ($V_L - V_R$), el estado resistivo (N_S) y la corriente del dispositivo (I): (a) En -3.2 V durante el barrido 3 de la Figura 27(b). (b) En el máximo voltaje negativo, -4.0 V. (c) A -3.2 V durante el barrido 4 de la Figura 27(b). (d) En el $V_{RESET} = -3.1$ V durante el barrido 4.

Durante el barrido de regreso de -4.0 V a -3.2 V la T_j se ve reducida de 443.13 K a 336.40 K, ahora la distancia $vt = 0.43a$ de los O_{ion} es insuficiente, las CV_O permanecen inalteradas y por consiguiente el estado N_S se mantiene en -0.179 (Figura 28(b) y (c)). De $V_L - V_R = -3.2$ V a $V_{RESET} = -3.1$ V la temperatura de 465.49 K debida al calentamiento Joule producido por un pequeño aumento de corriente previo al RESET (rectángulo verde intenso en la Figura 27(b)) ayuda a un aumento moderado de la velocidad de los O_{ion} . Esto permite que ahora $vt = 39.14a$, gran parte de las V_O se recombinan y, el estado disminuya significativamente desde $N_S = -0.179$ a -0.803 (Figura 27(a)). La MCR pasa del estado LRS a HRS (ON a OFF) y la corriente cae abruptamente desde 658.17 nA a 3.44 pA (Figura 28(c) y (d)).

De esta manera, según el modelo kMC de desoxidación-oxidación en 2D propuesto, el RESET que se da durante la disminución del voltaje $|V_L - V_R|$ se explica a través de altas velocidades de O_{ion} que impiden la recombinación de estos con una parte importante de las V_O del óxido durante el aumento del voltaje (Figura 16(b)).

Para confirmar como se da este fenómeno en la simulación, los valores de los factores exponenciales de la probabilidad de recombinación P_{ij}^R (definida en (11)) durante el RESET es el mostrado en la Figura 29. Durante el barrido 3, se observa un intento de RESET, o máximo del factor exponencial, a $V_L - V_R = -3.2$ V, pero debido a que la distancia simulada es $vt \cong 5a$ solo V_O cercanas al sustrato (electrodo izquierdo) pueden ser recombinadas manteniendo así el estado ON del dispositivo $1x(SiO_2/Si\text{-}NCs)$. Un segundo intento o máximo se da durante el barrido 4 (Figura 29) donde si se da el RESET a $V_L - V_R = V_{RESET} = -3.1$ V ya que la distancia $vt \cong 39a$ es ahora mayor a la posición horizontal de los Si-NCs y comparable al espesor del óxido $L = 45a$. A continuación, este factor exponencial se mantiene bajo durante el resto del barrido 4 ($V_L - V_R \geq -3.2$) ya que los bajos niveles de corriente

correspondientes al HRS impiden un aumento significativo de la temperatura debida al calentamiento Joule T_j y, por tanto, también una baja probabilidad de recombinación P_{ij}^R con las V_0 (ecuaciones (13) y (11)).

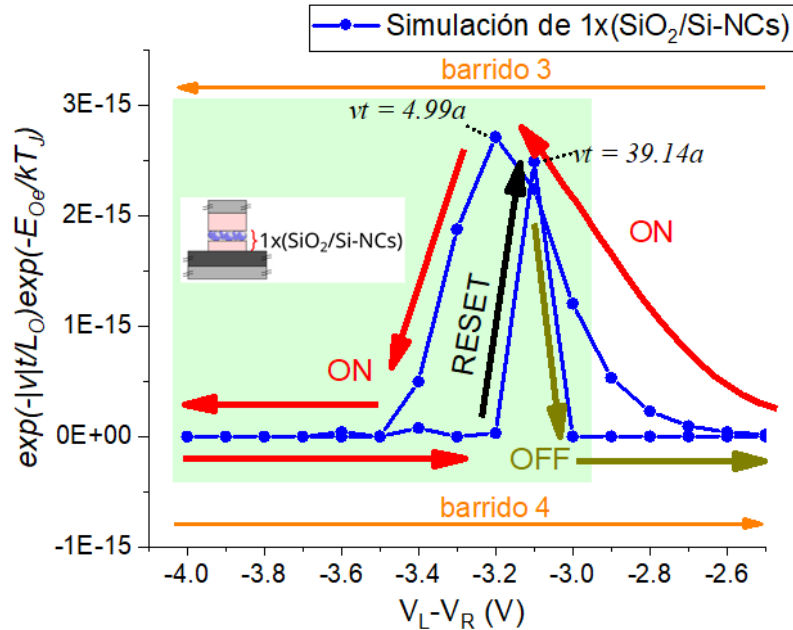


Figura 29: Valores de los factores exponenciales de la ecuación (11) para la simulación de la P_{ij}^R durante los barridos 3 y 4 del RESET de la MCR 1x(SiO₂/Si-NCs) (zonas verdes en la Figura 27).

5.1.2. Simulación en 2D de la memoria de conmutación resistiva bipolar con tres bicapas SiO₂/Si-NCs

Para la MCR 3x(SiO₂/Si-NCs) se usaron los parámetros señalados en la Tabla 1 y una aproximación de la configuración de los Si-NCs con el mismo tamaño de 6 nm (Figura 30). Estos, se supusieron desalineados horizontalmente entre las capas intermedias. En la Figura 30 se muestran las V_0 en el estado FRESCO, primer ON, OFF y segundo ON. Al igual que con el dispositivo de una bicapa 1x(SiO₂/Si-NCs) la cantidad inicial de V_0 ($V_{0init} = 380$) fue escogida para ajustar al voltaje experimental $V_{FORMING} = 4.9$ V. El alto número de V_{0init} está relacionado con el número de bicapas, como sabemos

esta MCR está compuesta de dos bicapas adicionales respecto a $1x(\text{SiO}_2/\text{Si-NCs})$ y presumiblemente presenta una mayor concentración de defectos producidos durante el proceso de depósito de películas SiO_2 y Si o durante el tratamiento térmico. En la Figura 30(b) se observa cómo una vez que da el proceso de FORMING, FCs completos son formados aleatoriamente en dos de las filas con mayor número de V_O fijas (flechas rojas en la Figura 30(d)). Entre el FORMING y el RESET, durante el estado ON, se electro-forma un nuevo FC en la fila $j = 30$ ya que la simulación contempla la probabilidad de generación y recombinación durante todo el ciclo de CR bipolar. Después de aplicar un barrido de voltaje $V_L - V_R$ negativo se da el proceso de RESET con la recombinación de V_O al lado izquierdo del oxido, es decir acortando los FC previamente formados (Figura 30(c)). Finalmente, después de aplicar un barrido de voltaje positivo el dispositivo regresa al estado ON por medio del proceso de SET y con el nuevo FC completo en la fila $j = 30$ (Figura 30(d)).

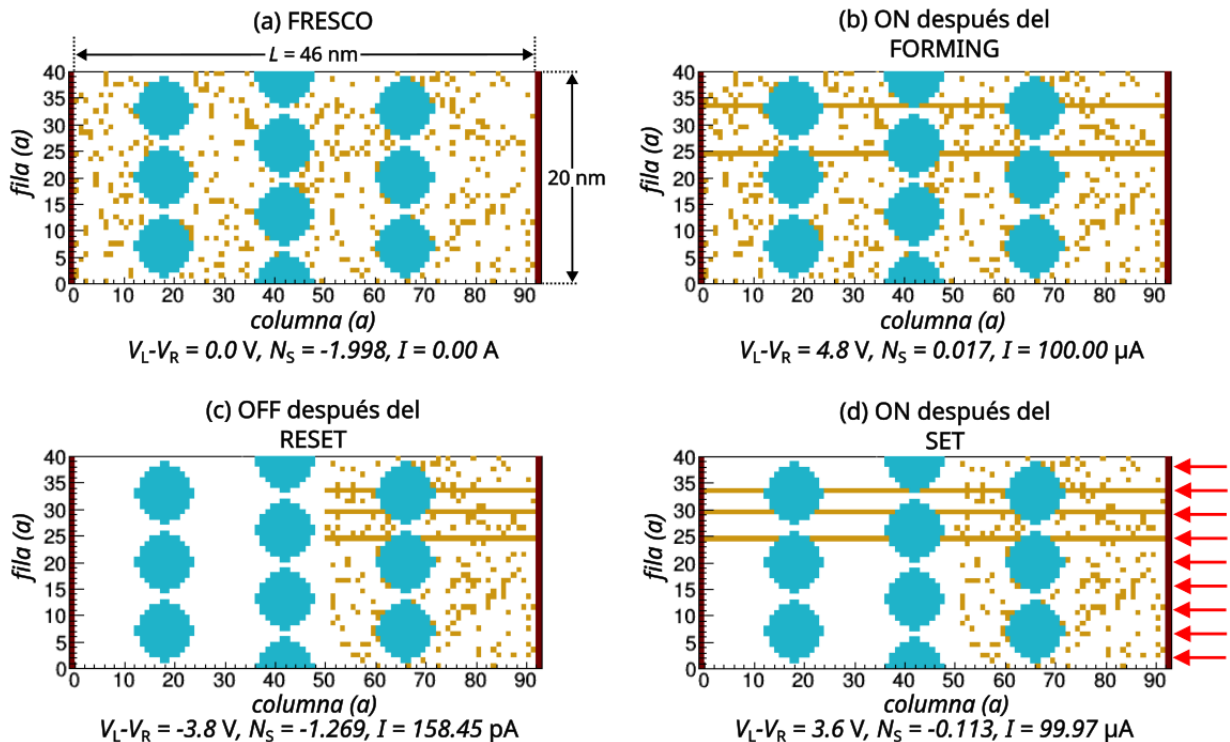


Figura 30: Simulación de las CV_O en 2D de la MCR $3x(\text{SiO}_2/\text{Si-NCs})$, los sitios color naranja son V_O , los azules son V_O fijas que emulan los Si-NCs de 6 nm de diámetro.

Los estados mostrados son: (a) Estado FRESCO con las V_{Oinit} distribuidas aleatoriamente. (b) Estado LRS u ON después del FORMING. (c) Estado HRS u OFF después del RESET. (d) Estado ON después del SET.

El estado N_S y las curvas $\log|I| - V$, experimental y simulada, para la MCR $3x(\text{SiO}_2/\text{Si-NCs})$ es la mostrada en la Figura 31. A diferencia de la muestra $1x(\text{SiO}_2/\text{Si-NCs})$, los niveles de $\log|I|$ en los estados ON y OFF experimentales no son simétricos (curva roja en la Figura 31(b)). Este comportamiento se puede explicar por medio de efectos de rectificación similares a una unión pn no contemplados en el modelo propuesto [88].

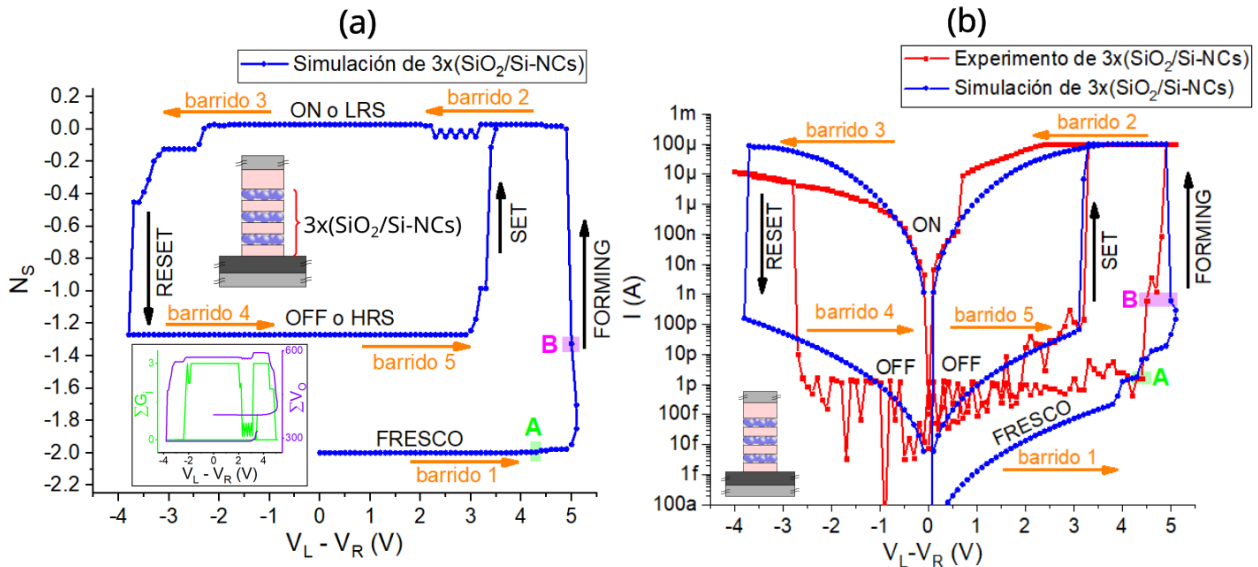


Figura 31: Dispositivo MCR $3x(\text{SiO}_2/\text{Si-NCs})$. Ciclo de CR bipolar: (a) Simulación de $N_S - V$, dentro del recuadro $\sum_{j=1}^M G_j - V$ y $\sum V_O - V$; (b) experimento y simulación de $\log|I| - V$. Barrido 1 desde 0.0 a 5.1 V, barrido 2 desde 5.1 a 0.0 V, barrido 3 desde 0.0 a -3.9 V, barrido 4 desde -3.9 a 0.0 V y barrido 5 desde 0.0 a 3.6 V.

El proceso de FORMING se da a $V_L - V_R = V_{FORMING} = 4.9$ V. Sin embargo, experimentalmente este proceso se da durante el aumento del voltaje (barrido 1 de la Figura 31(b)) mientras que en la simulación se presenta durante la disminución de $V_L - V_R$ (barrido 2 de la Figura 31(b)). Esta diferencia se explica por el comportamiento caótico inherente a al fenómeno de la CR [89]. La simulación del proceso de RESET mostrada en la Figura 31(b) no

corresponde a lo obtenido experimentalmente. En la simulación del barrido 3 (incremento del voltaje negativo), el RESET se obtiene con $V_{RESET} = -3.8$ V mientras que, en el resultado experimental, se obtiene durante el barrido 4 (disminución del voltaje negativo) en $V_{RESET} = -2.7$ V. Una causa de no lograr ajustar el proceso de RESET mediante la simulación es que el modelo propuesto no contempla otros fenómenos relacionados con la ruptura de FCs ya reportados para la CR, como por ejemplo el ruido térmico y fenómenos de relajación no lineal [90]. Aunado a lo anterior, es importante aclarar que para poder aplicar la simulación se está suponiendo que la configuración de los Si-NCs es la presentada en la Figura 30, lo cual es una aproximación que asume, por ejemplo, un tamaño fijo de los nanocristales y que estos están espaciados uniformemente. En cuanto al proceso de SET, este es abrupto con $V_{SET} = 3.3$ V experimental y $V_{SET} = 3.2$ V simulado con un comportamiento similar en ambos casos.

Al igual que con la muestra de una sola bicapa $1x(\text{SiO}_2/\text{Si-NCs})$, con la MCR $3x(\text{SiO}_2/\text{Si-NCs})$ también se evalúan otras alternativas a la ecuación (19) para calcular N_S , las curvas $\sum_{j=1}^M G_j - V$ y $\sum V_0 - V$ dentro de la Figura 31(a). En el ciclo de $\sum_{j=1}^M G_j - V$ no se diferencia entre los estados FRESCO y OFF. Además de esto, en el ciclo de $\sum V_0 - V$ el estado FRESCO presenta una mayor cantidad total de V_0 respecto al estado OFF ya que estas se encuentran inicialmente distribuidas de forma aleatoria (Figura 30(a)) mientras que durante el estado de OFF son menos V_0 formando FCs parcialmente electro-formados (Figura 30(c)). Así, se demuestra que la expresión (19) para N_S es mas adecuada ya que tiene en cuenta la forma en que se encuentran las cadenas de V_0 entre los electrodos.

Aprovechando que durante el proceso de FORMING, simulado como experimental, se presenta un nivel resistivo intermedio (NRI) (zona B color magenta en la Figura 31), se analizó en los resultados de simulación como se presenta este fenómeno. La importancia de este tipo de CR radica en que

permite aumentar la capacidad de almacenamiento de las MCR y por otro lado imita el peso ponderado de las dendritas en una red de computación neuromórfica [91], [92].

A nivel experimental, el NRI se presenta después del salto de corriente desde 1.61 pA en $V_L - V_R = 4.4$ V (zona A color verde en la Figura 31(b)) hasta 627.07 pA en $V_L - V_R = 4.5$ V (zona B color magenta en la Figura 31(b)). En los resultados de simulación, niveles similares de corriente se presentan en 1.81 pA a $V_L - V_R = 4.3$ V (zona A color verde en la Figura 31(b)) y en 607.15 pA a $V_L - V_R = 5.0$ V (zona B color magenta en la Figura 31(b)). De esta manera en la Figura 32(a) se presenta la simulación de la C_{V_O} a 4.3 V y en la Figura 32(b) a 5.0 V. En la Figura 32(b) se señalan en color rojo nuevas V_O a $V_L - V_R = 5.0$ V respecto a $V_L - V_R = 4.3$ V. Así, el NRI durante el FORMING se explica por medio de la generación preferencial de algunas V_O en las filas $j = 25$ y $j = 34$ (flechas rojas en la Figura 32(b)), las cuales en el estado de ON formarán FCs completos (Figura 30(b)).

En el gráfico $\log|I| - V$, mostrado en la Figura 31(b), para el proceso de SET ya no se observan NRI evidentes. Lo anterior puede ser debido a que posiblemente la CR se deba a la generación y recombinación de FCs previamente electro-formados, lo cual reduce el voltaje para conmutar de OFF a ON; es decir, $V_{SET} < V_{FORMING}$, y haciendo que el SET sea abrupto sin pasar por un NRI tanto en la simulación como en el experimento de la MCR 3x(SiO₂/Si-NCs).

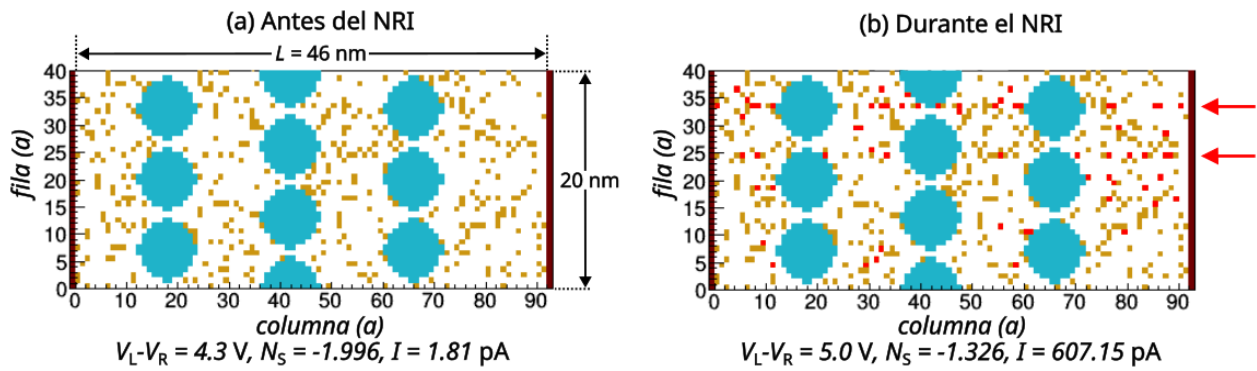


Figura 32: Simulación de las CV_0 para la MCR $3x(\text{SiO}_2/\text{Si-NCs})$ antes y durante un nivel resistivo intermedio durante el proceso de FORMING: (a) Antes del nivel resistivo intermedio. (b) Durante el nivel resistivo intermedio.

Para complementar el análisis de la MCR $3x(\text{SiO}_2/\text{Si-NCs})$, se realizaron otras simulaciones con otras CV_0 iniciales diferentes y bajo tres vertientes, como se muestra en la Figura 33. La configuración C1 con los Si-NCs alineados horizontalmente sin V_0 iniciales, la configuración C2 con los Si-NCs desfasados como la CV_0 de la Figura 30(a) pero sin V_0 iniciales y la configuración C3 con V_0 iniciales en la interfaz $\text{SiO}_2/\text{Si-NC}$.

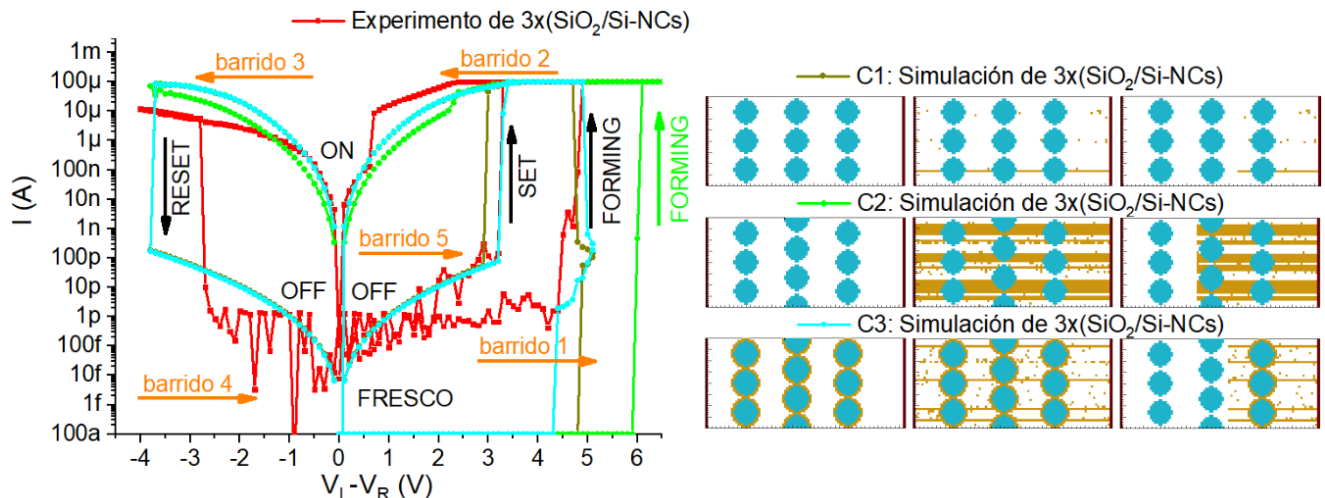


Figura 33: Simulaciones de la MCR $3x(\text{SiO}_2/\text{Si-NCs})$ con tres CV_0 iniciales. La configuración C1 si los Si-NCs están alineados horizontalmente sin V_0 iniciales, la configuración C2 si los Si-NCs no están alineados horizontalmente sin V_0 iniciales y la configuración C3 si los Si-NCs no están alineados horizontalmente y con V_0 iniciales en la interfaz $\text{SiO}_2/\text{Si-NC}$.

Según la simulación de la configuración C1, cuando se suponen a los Si-NCs alineados horizontalmente, el voltaje del proceso de FORMING sigue siendo similar al experimental. Sin embargo, el voltaje del proceso de SET es menor al experimental (curva color verde oscuro en la Figura 33) ya que estos Si-NCs alineados propician que los FCs se formen a voltajes menores y que solo una cadena de V_O sea suficiente para ocasionar los cambios de estado de la MCR como lo muestran las CV_O de la configuración C1. Esta simulación sugiere que los picos de la curva $\log I - V$ experimental (curva color rojo en la Figura 33), antes del proceso de SET, pueden deberse a algunos Si-NCs colineales en dirección al campo eléctrico los cuales se traducen en intentos fallidos de SET. Estos intentos no se traducen en un estado ON estable ya que es poco probable que Si-NCs estén alineados horizontalmente en las tres capas intermedias.

Las simulaciones de la configuración C2 con los Si-NCs desalineados y sin ninguna V_O inicial, muestran que se necesita un alto $V_{FORMING}$ respecto al experimental (curva color verde lima en la Figura 33). Además, para la configuración C2 como el barrido de voltaje necesita llegar hasta un $V_{FORMING}$ superior, durante el barrido 2 se forman FCs mas gruesos que impiden el RESET por medio de $V_{min} = -3.9$ V como ocurre cuando desde el estado FRESCO se supone cierta cantidad de V_O .

En cuanto a la configuración C3 con los Si-NCs desalineados y suponiendo V_O en la interfaz $SiO_2|Si-NC$ (curva color azul cian en la Figura 33), los voltajes $V_{FORMING}$ y V_{SET} se ajustan bien a los resultados experimentales. No obstante, en el estado FRESCO al no tener V_O ubicadas aleatoriamente como en la Figura 30(a) no se presentan corrientes > 100 aA durante parte del barrido 1 como si ocurre con la simulación mostrada en la Figura 31(b). De este modo, la configuración C3 ayuda a suponer que parte de las $V_{Oinit} = 380$ para la MCR $3x(SiO_2/Si-NCs)$ (Tabla 1) están en la interfaz $SiO_2|Si-NC$ y otras pocas están ubicadas aleatoriamente. Además, en la mayoría del óxido los Si-

NCs no son colineales en la dirección del campo eléctrico de acuerdo la simulación de la configuración C1.

5.2. Proceso 2: Estudio de la generación de vacancias de oxígeno durante la fabricación de películas de ZnO

Teniendo en cuenta que dentro de los objetivos de la presente propuesta de simulación también se incluye fabricar y caracterizar MCR con película activa de Si-NCs embebidos en una matriz de ZnO conseguidos por Co-sputtering (ZnO+Si), se realizó un estudio previo de las temperaturas de depósito y recocido de películas de solo ZnO (Figura 34). Se depositaron películas de ZnO, utilizando un blanco con pureza de 99.99%, con 55 nm de espesor sobre sustratos de silicio y cuarzo a 100 °C, 300 °C, 500 °C y 700 °C por RF sputtering con plasma de argón.

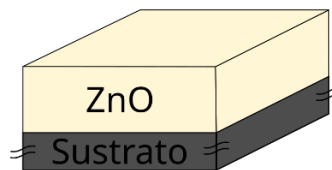


Figura 34: Película de ZnO depositado por RF sputtering.

En la Figura 35(a) se muestra la composición en profundidad de la película ZnO depositada a 700 °C. Se puede apreciar que la película presenta un contenido uniforme de Zn y O en profundidad de ~61% y ~39%, respectivamente. Estos porcentajes son los correspondientes a la composición del blanco usado, esto es 60% de Zn y 40% de O; es decir, el subóxido $\text{ZnO}_{0.66}$. En la Figura 35(b) se muestra dos espectros XPS-Zn2p: 1. Cerca al -sustrato de cuarzo y 2. A la mitad de la película. De esta medición se infiere, por el pequeño corrimiento de 0.3 eV de los picos de la energía de los enlaces $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$, que no existe un cambio significativo en la estequiometría de la película

y por lo tanto su composición se mantiene uniforme ya que según se reporta en otros trabajos sobre XPS del ZnO_y ($y \leq 1$) para diferenciar Zn elemental de Zn enlazado con O se requieren corrimientos de los picos $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ de al menos 0.6 eV [93], [94]. Además, la composición $\text{ZnO}_{0.66}$ es un indicio de la presencia de diferentes defectos como V_O .

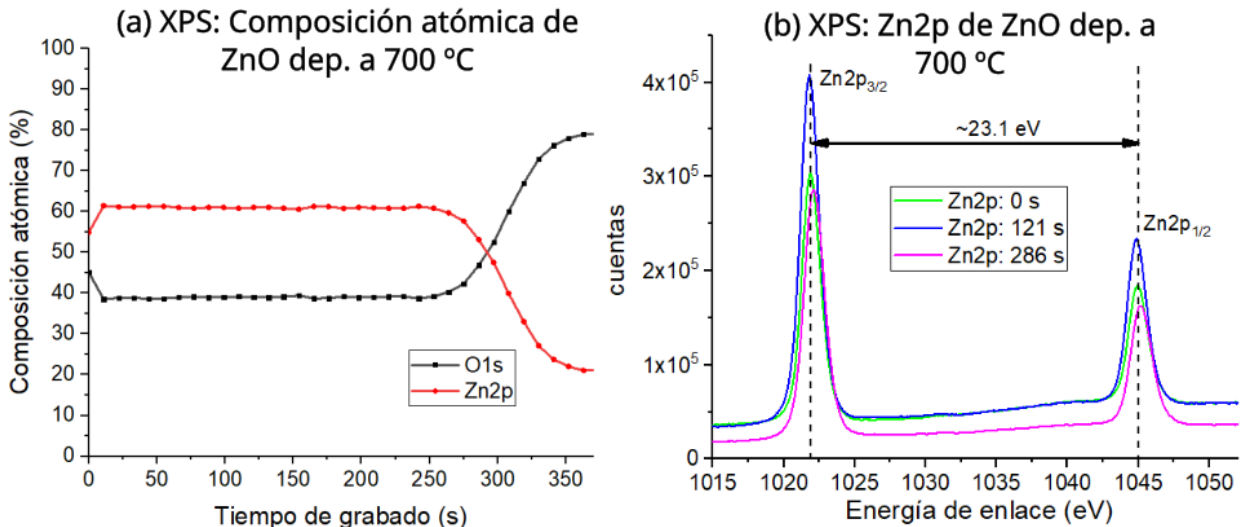


Figura 35: XPS de película de ZnO depositada a 700 °C sobre cuarzo: (a) Composición atómica. (b) Espectro de energía de enlace para Zn2p en la superficie, mitad de la película y cerca al sustrato de cuarzo.

La Figura 36 muestra los patrones de difracción de XRD de las películas de ZnO depositadas a diferentes temperaturas. Se identificaron 5 picos que corresponden a planos cristalinos de la estructura wurtzita del ZnO. La muestra depositada a 700 °C presenta una mayor cristalinidad, tal como lo indica el plano basal (002). Con el ángulo de difracción θ_{hkl} de los picos (002) y (103) del ZnO en la ecuación (3), se calcularon las dimensiones de la estructura hexagonal resumidos en la Tabla 2. Se observó que el cambio más importante a diferentes temperaturas de depósito se da en la dimensión c de la estructura hexagonal.

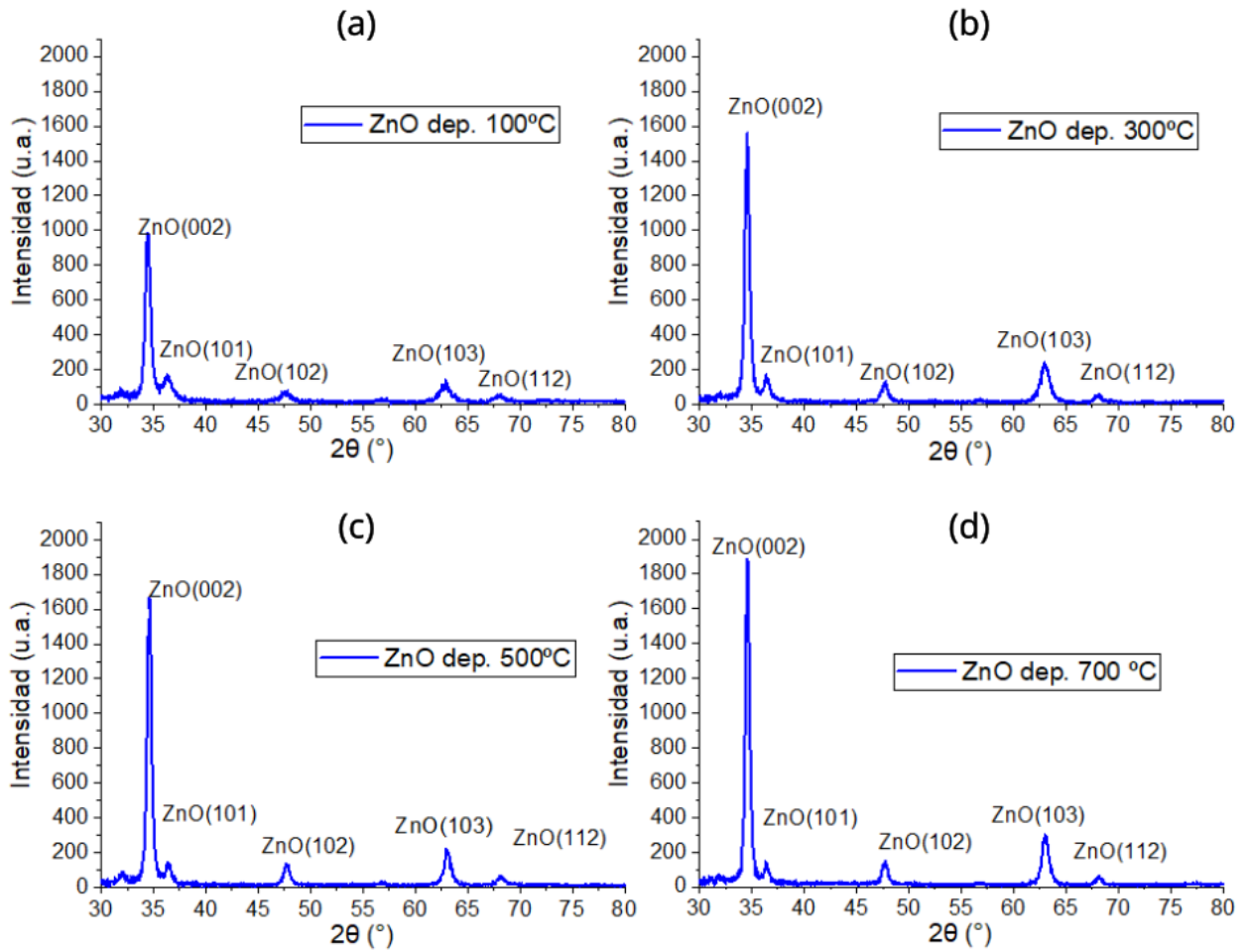


Figura 36: XRD de película de ZnO depositada a diferentes temperaturas de sustrato: (a) Depósito a 100 °C. (b) Depósito a 300 °C. (c) Depósito a 500 °C. (d) Depósito a 700 °C.

Tabla 2: Dimensiones de la red hexagonal de película de ZnO a diferentes temperaturas de depósito

Temp. de depósito	c (Å)	$a = b$ (Å)
100 °C	5.203	3.263
300 °C	5.190	3.263
500 °C	5.184	3.259
700 °C	5.186	3.263

Por medio del ángulo de difracción θ_{hkl} y el ancho a media altura (FWHM = β_{hkl}) de cada uno de los picos se usó la aproximación de Williamson-Hall bajo el modelo de deformación con estrés σ uniforme (USDM) [46]:

$$\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl} = \frac{K\lambda}{D} + \frac{4\sigma \sin \theta_{hkl}}{Y_{hkl}} \quad (26)$$

Donde Y_{hkl} es el módulo de Young, $K = 0.9$ es la constante para la ecuación de Debye-Scherrer, λ es la longitud de onda del rayo X incidente y D es el tamaño de la fase cristalina [95], [96] que componen al ZnO policristalino. Para el cálculo del módulo de Young Y_{hkl} en dirección perpendicular el plano (hkl) se utilizó la siguiente expresión para cristales con estructura hexagonal:

$$Y_{hkl} = \frac{\left[h^2 + \frac{(h+2k)^2}{3} + \left(\frac{al}{c} \right)^2 \right]^2}{s_{11} \left[h^2 + \frac{(h+2k)^2}{3} \right]^2 + s_{33} \left(\frac{al}{c} \right)^4 + (2s_{13} + s_{44}) \left[h^2 + \frac{(h+2k)^2}{3} \right] \left(\frac{al}{c} \right)^2} \quad (27)$$

Donde s_{ij} son las componentes de la matriz deformación-estrés (inversa de la matriz rigidez definida por la ley de Hooke). Por lo que, los valores para la estructura wurtzita del ZnO usados en (27) son: $s_{11} = 7.86 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$, $s_{13} = -2.21 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$, $s_{33} = 6.94 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ y $s_{44} = 23.57 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ [45], [46].

Cada uno de los picos (002), (102) y (103) fueron aproximados al perfil gaussiano por medio del método de mínimos cuadrados para obtener el ancho a media altura del pico de la difracción (hkl) (β_{hkl}) y la posición del máximo de cada pico ($2\theta_{hkl}$). La suposición de la forma gaussiana de los picos XRD se usa ya que hace parte de la formulación matemática para obtener el término $K\lambda/D$ en (26) conocida como aproximación de Scherrer para cristales con tamaño $D < 1 \mu\text{m}$ [96], [97].

Aplicando el modelo de USDM definido en (26) a los cuatro patrones XRD de la Figura 36 se realizaron las regresiones lineales mostradas en la Figura 37. La aproximación del perfil gaussiano para el pico XRD del plano (101) no se tomó en cuenta ya que es afectado por el pico más intenso (002). De

manera similar, tampoco se tiene en cuenta el pico de (112) ya que presenta una intensidad muy baja para una adecuada aproximación a una curva gaussiana.

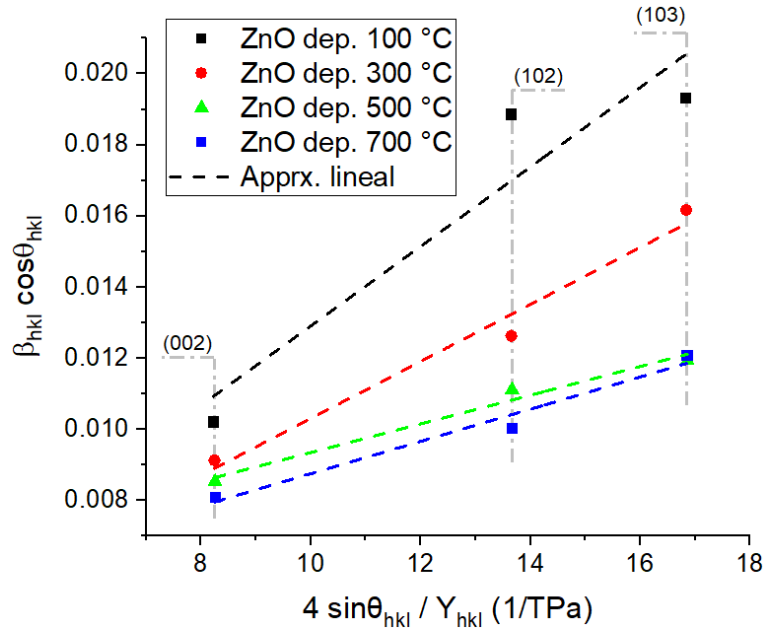


Figura 37: Aproximación USDM para películas de ZnO depositadas a diferentes temperaturas por RF sputtering.

Del modelo USDM se obtuvieron los valores del tamaño de los cristales D y el estrés uniforme σ , tal como se presenta en la Figura 38. También, se muestra la longitud c de la estructura hexagonal. De estos datos, se infiere que a mayor tamaño de la fase cristalina del ZnO, mayor es el estrés que se realiza sobre esta, implicando que el estrés es de expansión en dirección del eje paralelo a c sin modificar significativamente la dimensión $a = b$ como lo confirma la Tabla 2.

Así, a mayor temperatura de depósito se garantiza una película de ZnO con mejores propiedades cristalinas y menor cantidad de defectos relacionados con un mayor estrés [48], [98]; es decir, con V_o que puedan afectar las propiedades dieléctricas en el sentido de que sea el estrés eléctrico en dispositivos MOS con óxido de ZnO quien crea y elimine estos defectos de

manera controlada. Por otro lado, el estrés aumenta de 0.403 a 0.454 GPa cuando la temperatura de depósito se incrementa de 500 °C y 700 °C, respectivamente. Esto implica que es necesario no someter a las películas de ZnO a temperaturas altas durante su depósito para evitar la generación incontrolada de V_o [50].

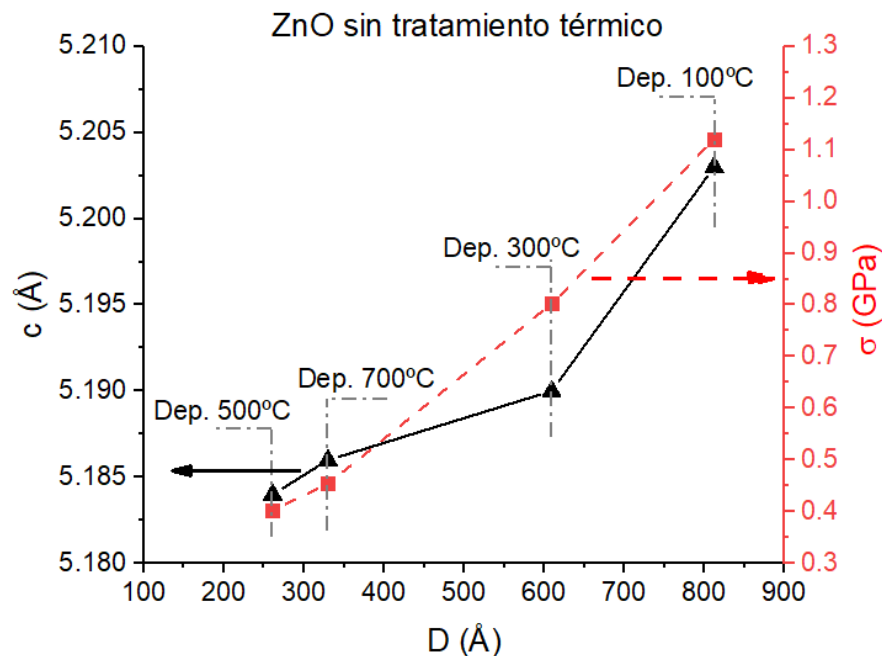


Figura 38: Relación entre la altura de la estructura hexagonal c , el tamaño de cristal D y el estrés σ de la película de ZnO depositada a diferentes temperaturas

Con el fin de analizar la presencia de defectos en el ZnO, en la Figura 39 se muestra el resultado de mediciones de fotoluminiscencia (FL) a las muestras depositadas a 100, 300, 500 y 700 °C con una energía de excitación de 3.44 eV (360 nm de longitud de onda). La baja cristalinidad de la muestra depositada a 100 °C (Figura 36(a)) impide mostrar una luminiscencia apreciable. La muestra depositada a 300 °C presenta una banda de emisión centrada en 2.03 eV (naranja en el visible), debida a defectos, de mayor intensidad que la debida a la transición directa entre bandas o NBE a 3.25 eV (ultravioleta o UV). De la misma manera, para la muestra depositada a 500 °C la emisión debida a defectos centrada a 2.08 eV (naranja) es mayor que la debida

a transiciones NBE. Mientras que, en la muestra depositada a 700 °C la banda debida a transiciones NBE es más intensa que la debida a defectos centrada a 2.10 eV (amarillo-naranja).

Las transiciones FL a 2.03 eV y 2.08 eV (muestras depositadas a 300 °C y 500 °C) están relacionadas con transiciones desde defectos de zinc intersticial (Zn_i) a oxígeno intersticial (O_i) y la emisión de 2.10 eV (muestra depositada a 700 °C) es debida a transiciones de la banda de conducción (CB) a O_i . Esto indica una reducción de Zn_i cuando se deposita a 700 °C. En este punto es importante aclarar que atribuir la FL a defectos específicos puede llegar a ser arriesgado porque son múltiples las transiciones que están dentro del espectro visible para el ZnO. Además de las transiciones ya mencionadas, también se ha reportado que la emisión en 3.00 eV (violeta) es originada por transiciones desde Zn_i a la banda de valencia (VB), la banda en 2.85 eV (azul) a transiciones desde CB a vacancias de zinc (V_{Zn}) y la banda en 2.46 o 2.24 eV (verde) a transiciones desde CB o Zn_i a V_o [56].

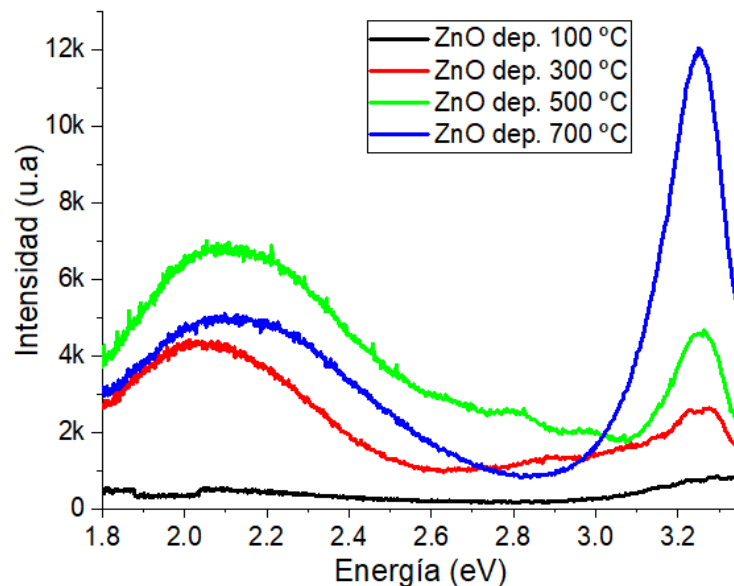


Figura 39: Fotoluminiscencia de película de ZnO a diferentes temperaturas del sustrato durante el depósito por RF sputtering.

Si bien a 500 °C se presente un menor estrés como lo señala la Figura 38, de acuerdo con el espectro XRD de la Figura 36(b) y la FL de la Figura 39, la muestra con mejores propiedades cristalinas es la depositada a 700 °C, ya que presenta el plano basal (002) de mayor intensidad y una mayor intensidad de FL debida a NBE típica de un ZnO menos defectuoso. De acuerdo con lo anterior, se escogieron muestras depositadas a 700 °C para ser tratadas térmicamente a 900 y 1000 °C durante 2 h en ambiente de N₂. Pruebas experimentales han demostrado que para multicapas SiO₂/Si-NCs es necesario recocidos cercanos a los 1000 °C durante tiempos de 2 h para conseguir la formación de Si-NCs [26].

La Figura 40 muestra los patrones de XRD de la muestra depositada a 700°C después de los tratamientos térmicos. Como se aprecia, la contribución de los picos debidos a la difracción de los planos (101), (102) y (112) es despreciable mientras que la intensidad debida al plano basal (002) disminuye y la del plano no-basal (103) se hace más intensa después de 900 o 1000 °C de tratamiento térmico. Este fenómeno se ha relacionado con la generación V_O en la estructura hexagonal del ZnO durante el tratamiento térmico [50].

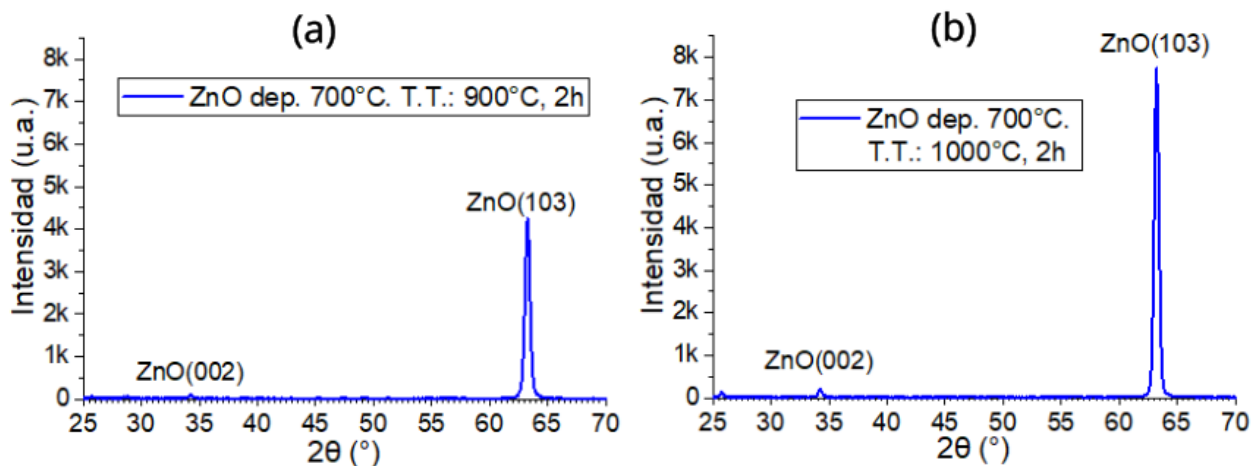


Figura 40: XRD de muestra de ZnO depositado a 700 °C después de tratamiento térmico en ambiente de nitrógeno durante 2 h: (a) a 900 °C y (b) a 1000 °C

Las emisiones de FL para las muestras con T.T. se presentan en la Figura 41 teniendo un incremento importante de emisión debida a defectos (con las energías esquematizadas en la Figura 8). La muestra recocida a 900 °C tiene su banda de emisión en el visible centrada en 2.20 eV (amarillo en el visible) mientras que sin recocer la FL estaba centrada a 2.10 eV (CB a O_i). Teniendo presente que a 2.24 eV se reportan transiciones Zn_i a V_O, se infiere que al recocido a 900 °C incrementa la concentración de V_O y por lo tanto se da un corrimiento hacia el azul. Por otra parte, la muestra con tratamiento térmico a 1000 °C presenta una mayor emisión en 2.24 eV; es decir, una mayor contribución de V_O [56].

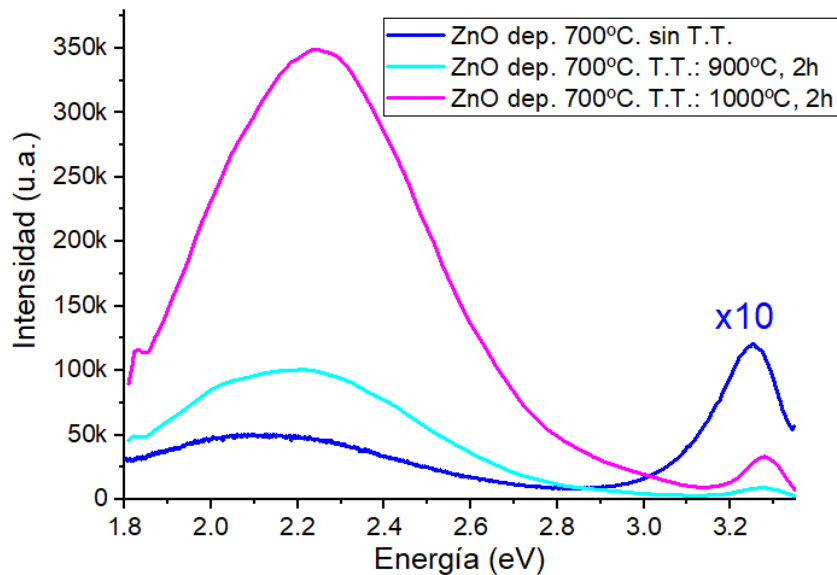


Figura 41: Fotoluminiscencia de la muestra de película de ZnO depositada a 700 °C con tratamiento térmico a 900 y 1000 °C durante 2 horas.

En la Figura 42 se muestra la razón de intensidad de los planos XRD (103)/(002) y la razón de intensidades de las bandas visible/UV en función de la temperatura de recocido. En esta, se puede apreciar como la razón de intensidad de picos XRD está justificada por un incremento de transiciones de defectos luminiscentes ya que es muy similar a la razón entre las intensidades

de FL en el visible y en el UV. Conforme se incrementa la temperatura de recocido, la ausencia de átomos de oxígeno en la red cristalina del ZnO es mayor induciendo a que, desde el punto de vista de la densidad de energía por plano, la muestra se encuentre fuera de equilibrio y se propicien planos preferenciales diferentes al plano basal (002) [47], [48], [50].

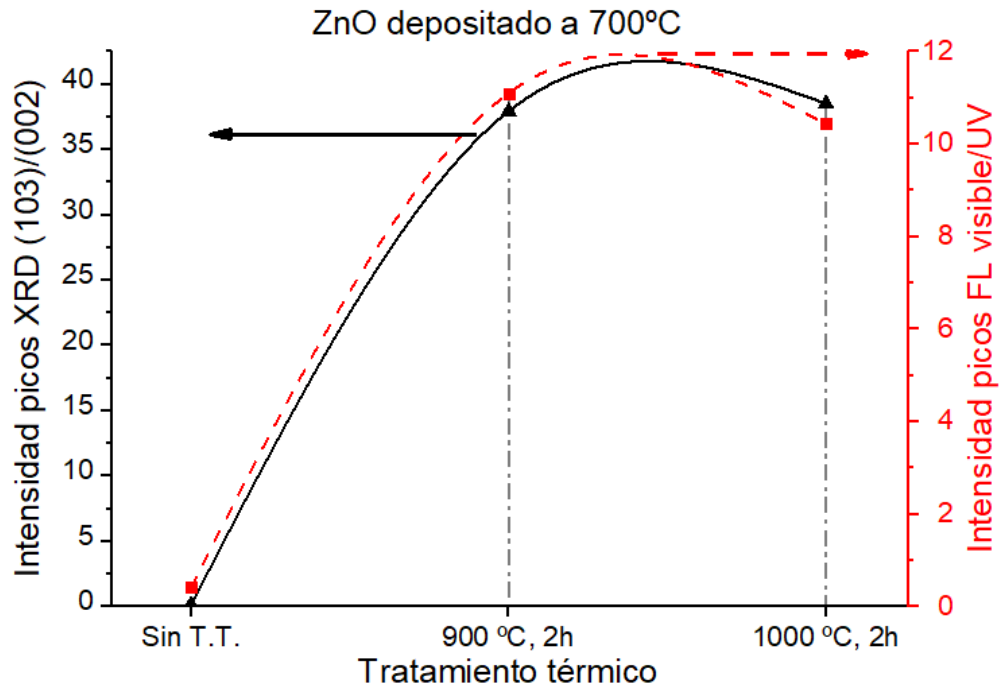


Figura 42: Comparación de intensidad de los picos (103) respecto a (002) del XRD y la relación entre los máximos en el visible y en el UV de la FL sin y con tratamiento térmico de 2 horas del ZnO depositado a 700 °C.

De esta manera queda claro que la selección de temperatura y tiempo de recocido es primordial para evitar la generación de defectos que más adelante puedan impedir el fenómeno de la CR de los dispositivos basados en ZnO, especialmente la generación excesiva de FCs [50]. Como se mencionó anteriormente se busca controlar, por medio del voltaje, la generación y recombinación de V_O que conforman los FCs localizados en la capa activa.

5.3. Proceso 3: Caracterización y simulación en 3D de la memoria de conmutación resistiva con película de ZnO

5.3.1. Caracterización de la película de ZnO usada para memorias de conmutación resistiva bipolar

Dado que la formación de Si-NCs embebidos en matrices de ZnO requieren T.T. a temperaturas superiores a 1000 °C, se propuso realizar un T.T. a 1000 °C en ambiente de nitrógeno a las películas de solo ZnO (Figura 34) durante: 5 min y durante 2 h. La película de ZnO se depositó a una temperatura de 500 °C ya que fue la usada para la fabricación de las MCR SiO₂/Si-NCs previamente explicadas; además de que, de acuerdo con el estudio estructural del ZnO (Figura 38), las películas depositadas a 500 °C presentan el menor estrés. El T.T. de 5 min se realizó para promover la cristalización de aglomerados de Si amorfo (a-Si) en matrices de ZnO consiguiendo de esta manera Si-NCs [99]. Por otra parte, el T.T. de 2 horas, como ya se mencionó anteriormente, se basa en la fabricación de Si-NCs embebidos en matrices de SiO₂ [26].

Por medio de mediciones de espectroscopia de transmitancia (UV-Vis) se realizó un análisis de Tauc para calcular el band gap óptico ($E_{g_{opt}}$) de la película de ZnO. Para este análisis se calcula el espectro del coeficiente de absorción $\alpha(\lambda)$ por medio de la ley de Beer-Lambert por cada valor de transmitancia $T(\lambda)$ medida por cada longitud de onda λ :

$$\alpha(\lambda) = \frac{-\log[T(\lambda)]}{L \log e} = 2.303 \frac{-\log[T(\lambda)]}{L} \quad (28)$$

Donde L es el espesor de la película. Usando la hipótesis de Tauc [100]:

$$[\alpha(\lambda)Energía(\lambda)]^\eta \propto [Energía(\lambda) - E_{g_{opt}}] \quad (29)$$

Donde la energía del fotón se calcula por medio de $Energía(\lambda) = (1240 \text{ nm eV})/\lambda$ y η depende del tipo de transición entre bandas de energía. Para el ZnO se supone a $\eta = 2$, esto es transición permitida directa. Así con el espectro $[\alpha Energía]^\eta - Energía$ y extrapolando hasta el eje horizontal ($[\alpha Energía]^\eta = 0$) los datos de esta curva que presenten comportamiento lineal se puede estimar el $E_{g_{opt}}$ por medio del corte con la abscisa. Este análisis se muestra en la Figura 43 donde se tiene un $E_{g_{opt}} = 3.22 \text{ eV}$ para la película de ZnO sin T.T. y $E_{g_{opt}} = 3.24 \text{ eV}$ para las películas tratadas térmicamente. Estos valores son los esperados ya que no difieren en gran medida con la transición NBE 3.25 eV ya mencionada.

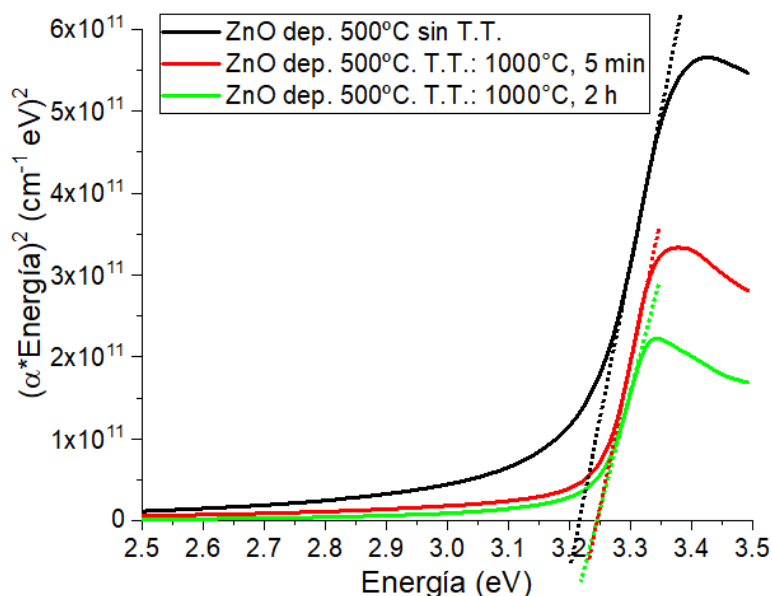


Figura 43: Gráfica de Tauc suponiendo transición permitida directa para la película de ZnO tratada térmicamente a 1000 °C durante 5 minutos y 2 horas. Las líneas se obtuvieron usando la pendiente del punto de inflexión para las tres curvas.

En la Figura 44 se muestra la FL de estas muestras donde se evidencia que a pesar de realizar el T.T. a una temperatura de 1000 °C, si este se realiza durante 5 min se consigue aumentar la emisión de banda directa a ~3.3 eV correspondiente a la banda prohibida del ZnO respecto a transiciones debidas a defectos (~2.1 eV). La intensidad de ambas emisiones, NBE y defectos, se ve aumentada con ambos T.T., respecto a la que no recocida, indicando la necesidad de este paso en la fabricación de MCR basadas en ZnO.

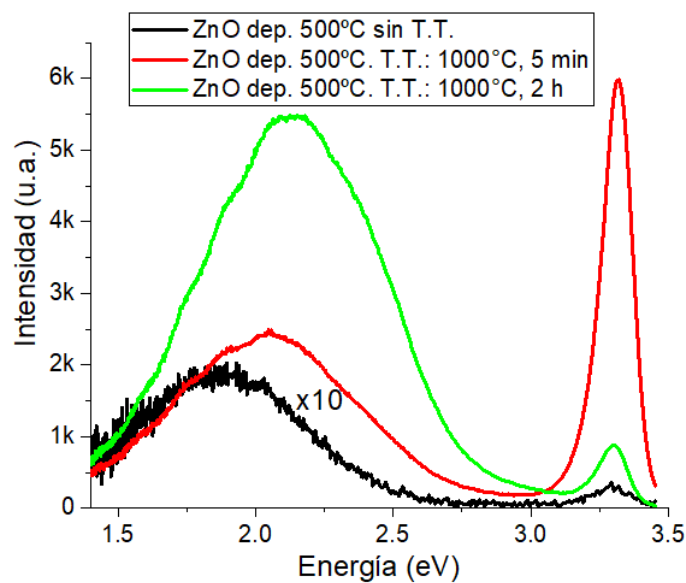


Figura 44: FL de película de ZnO depositado a 500 °C por RF sputtering y con tratamiento térmico a 1000 °C durante 5 minutos y 2 horas.

Para estudiar el comportamiento eléctrico (a través de curvas $\log |I| - V$ experimentales) de estas películas, se fabricaron dispositivos tipo MOS (Apéndice A) como el presentado en la Figura 45. Por medio de depósito físico en fase vapor por haz de electrones (EBPVD) se depositó una película de 700 nm de Al como contacto posterior y 100 nm de óxido de indio-estaño (ITO) por RF sputtering como contacto superior. Por medio de un proceso de litografía se definieron dispositivos con área de $A = 1 \text{ mm}^2$. El uso de ITO como óxido conductor transparente (TCO) se empleó para que en trabajos de

investigación futuros también se estudien fenómenos optoelectrónicos como la electroluminiscencia o la fotoconductividad dependiente del estado resistivo.

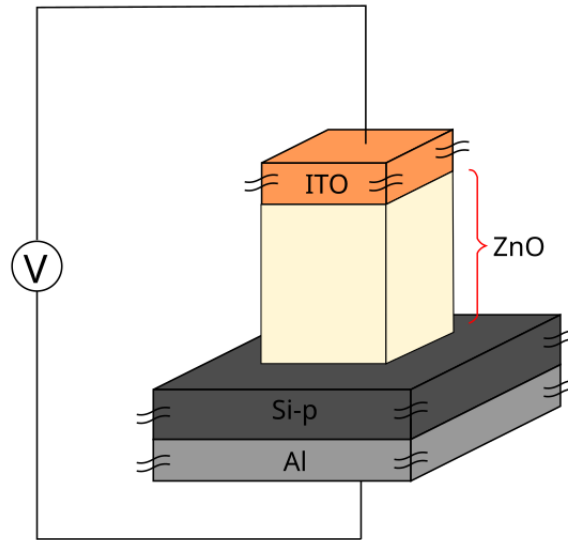


Figura 45: Dispositivo de MCR ZnO usada para mediciones $\log |I| - V$.

En la Figura 46 se muestran los resultados experimentales $\log |I| - V$ para los dispositivos MOS con ZnO sin T.T. y con T.T. a 1000 °C durante 5 min y 2 h. El dispositivo con ZnO sin T.T. (curva negra en la Figura 46) solo rectifica la corriente debido a que no se genera y recombinan V_O y el ZnO solo funciona como película tipo n conformando con el sustrato de Si-p una unión pn [88]. Por otra parte, el dispositivo con ZnO tratado térmicamente durante 2 h (curva verde en la Figura 46) solo conduce hasta llegar al límite de corriente de $I_{max} = 1$ mA ya que en este caso el ZnO solo actúa como película conductora por la excesiva cantidad de defectos que actúan como sitios conductivos. La presencia de defectos, como V_O , se confirma con la banda ancha de FL centrada en el visible (espectro de curva verde en la Figura 44). Así, al no haber una diferencia de potencial entre los electrodos (ITO y Si-p/Al) no es posible que en el ZnO se genere un campo eléctrico que pueda arrastrar los O_{ion} hacia las V_O del ZnO.

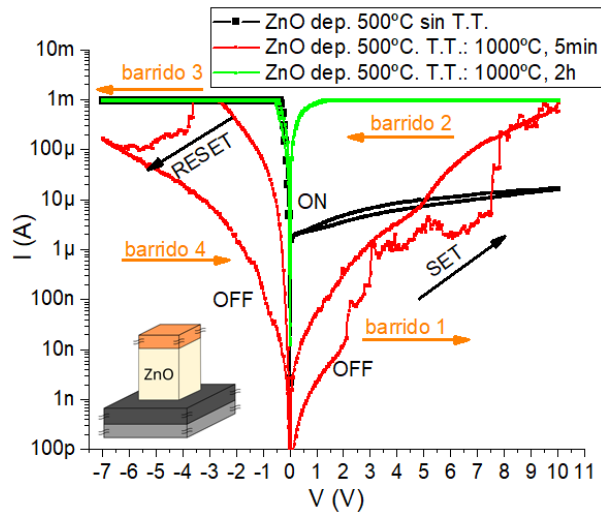


Figura 46: Gráficas $\log |I| - V$ experimentales para los dispositivos MOS con ZnO como óxido y tratados térmicamente durante 5 min y 2 h a 1000 °C.

De esta manera, el único dispositivo que presenta CR bipolar es la muestra de ZnO con 5 min de T.T., lo cual está relacionado con la presencia de una menor cantidad de defectos y mayor intensidad de transición de banda directa en el UV como se observó de los resultados de FL (espectro de curva roja en la Figura 44). Por esto, de aquí en adelante a estos dispositivos se les denominara MCR ZnO.

La Figura 47 muestra las curvas $\log |I| - V$ experimentales de la MCR ZnO. Se puede observar que no se identifica un estado FRESCO sin V_0 ya que desde el barrido 1 del primer ciclo los niveles de corriente son altos ($I > 100$ pA), no pudiendo identificar en estos datos un proceso de FORMING abrupto como si ocurre con las MCR $\text{SiO}_2/\text{Si-NCs}$. Esto se explica a partir de los datos de FL para el ZnO recocido durante 5 min (Figura 44) donde indica que si bien la banda NBE ~ 3.3 eV es más intensa, la banda centrada en ~ 2.1 eV presenta un máximo de 1/4 de intensidad del NBE; es decir, que desde el inicio el dispositivo MCR ZnO presenta V_0 que contribuyen con un estado conductivo relativamente mayor a la de un estado FRESCO sin estos defectos. En cuanto al primer ciclo, se observa que a un voltaje de -2.6 V existe una

ventana de corriente $I_{ON}/I_{OFF} = 47$, mientras que en el segundo ciclo a -2.8 V la relación $I_{ON}/I_{OFF} = 170$. Esta diferencia de ventanas se debe a que para el primer ciclo el barrido 1 se realizó hasta $V_{max} = 7$ V y durante el segundo ciclo, se realizó hasta $V_{max} = 10$ V permitiendo que se generara una mayor cantidad de V_o en el ZnO y con ello un aumento de la corriente durante el estado ON.

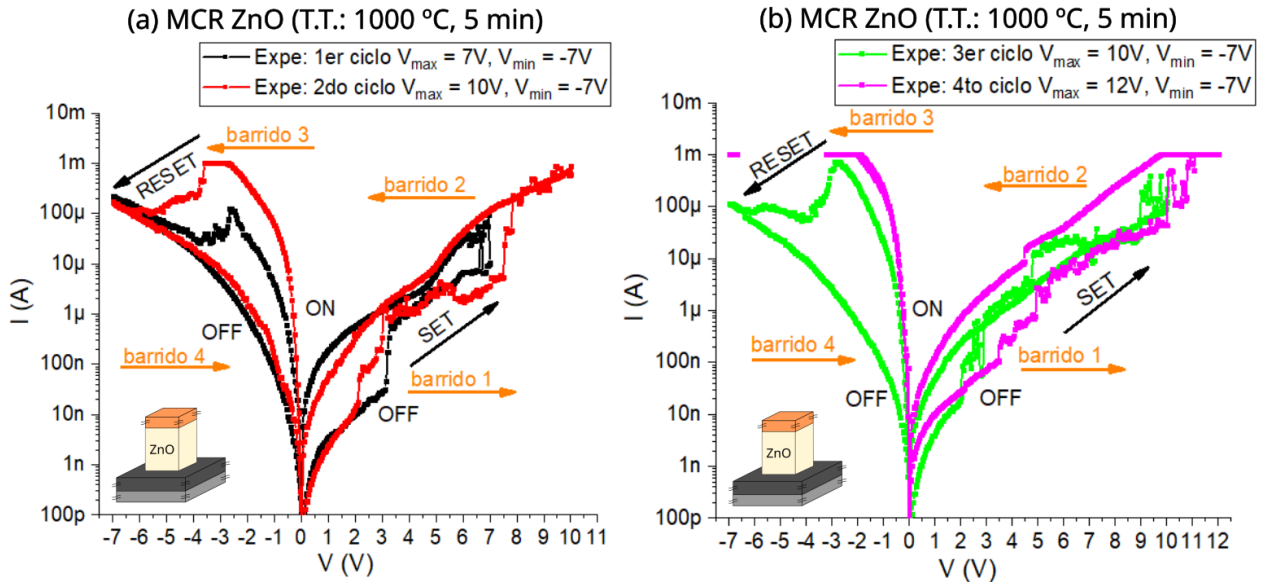


Figura 47: Gráficas $\log |I| - V$ experimentales de 4 ciclos de CR bipolar para la MCR ZnO.

Por otra parte, en los ciclos 1, 2 y 3 no se identifica claramente un solo valor para V_{SET} debido a los bajos niveles de corriente durante la condición de inversión (voltaje positivo) de la estructura tipo MOS (ITO/ZnO/Si-p); es decir, debido a una rectificación de corriente durante los barridos 1 y 2 (Figura 47). Esto indica que se presentan sitios en el ZnO que actúan como átomos donadores, dependiendo de la polaridad, el tamaño de una posible región de agotamiento en el óxido ZnO o el sustrato Si-p [88]. En el proceso de RESET se observa que los niveles de corriente durante el estado ON para los ciclos 2 y 4 son muy altos y alcanzan la corriente límite de $I_{max} = 1.0$ mA, el cual después de pruebas experimentales, evita el rompimiento dieléctrico del

dispositivo. A pesar de que el proceso de RESET no es abrupto, el voltaje necesario para llegar al estado OFF durante el primer ciclo es de $V_{RESET} = -3.8$ V, mientras que para el segundo y tercer ciclo el $V_{RESET} = -6.3$ V. En cuanto al cuarto ciclo, no se observa ningún proceso de RESET llegando a alcanzar el límite de corriente $I_{max} = 1.0$ mA. De hecho, después de este ciclo el dispositivo dejó de presentar la CR bipolar como consecuencia de intentar abrir más la ventana de corriente estresando el dispositivo hasta $V_{max} = 12.0$ V. Desde el punto de vista del proceso de desoxidación-oxidación es posible que se generara una cantidad significativa de FCs que ya no logran recombinarse con O_{ion} impidiendo con ello el cambio desde el estado ON al estado OFF.

5.3.2. Simulación en 3D de la memoria de conmutación resistiva bipolar ZnO

Usando los resultados experimentales $\log |I| - V$ de la MCR ZnO, se realizó una primera simulación semi-empírica en 3D de la CR bipolar usando para ello las siguientes ecuaciones del modelo desoxidación-oxidación kMC modificadas a partir de las ecuaciones en 2D (9)-(12), (18) y (19):

$$P_{ijk}^G = \frac{t}{t_0} \exp \left[-\frac{E_{Oe} - q\gamma a F_{ijk}^{nH}}{kT_r} \right] \quad (30)$$

$$F_{ijk}^{nH} = \frac{|V|}{L - a \sum_{k=1}^P \delta_{V_o,ijk}} \quad (31)$$

$$P_{ijk}^R = \frac{t}{t_0} \beta_R f_k \exp \left(-\frac{|v|t}{L_o} \right) \exp \left(-\frac{E_{Oe}}{kT_J} \right) \quad (32)$$

$$f_k = \begin{cases} 1, & z_k \leq vt \\ 0.3, & vt < z_k \leq vt + a \\ 0.1, & vt + a < z_k \leq vt + 3a \\ 0, & z_k > vt + 3a \end{cases} \quad (33)$$

$$G_{ij} = \exp\left(\frac{a \sum_{k=1}^P \delta_{V_o,ijk} - L}{a_0}\right) \quad (34)$$

$$N_S = \ln\left(\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M G_{ij}\right) \quad (35)$$

Donde ahora el campo eléctrico F (F^H o F_{ijk}^{nH}) y la velocidad de los O_{ion} (v) son paralelos al eje vertical z , siendo el campo eléctrico positivo ($F > 0$) cuando se aplica un voltaje positivo (V) en la parte superior del óxido; es decir, cuando su dirección apunta hacia abajo (Figura 48). Así, por ejemplo, la aplicación de un campo eléctrico positivo hace que los O_{ion} se muevan hacia arriba (v negativa en virtud de la ecuación (8)) y se puedan generar V_o . Los sitios a lo largo del eje z van enumerados desde $k = 1$ (interfaz del electrodo superior con el óxido) hasta $k = P$ (interfaz del óxido con el electrodo inferior o sustrato de Si) y por lo tanto el espesor del óxido es $L = P \times a$.

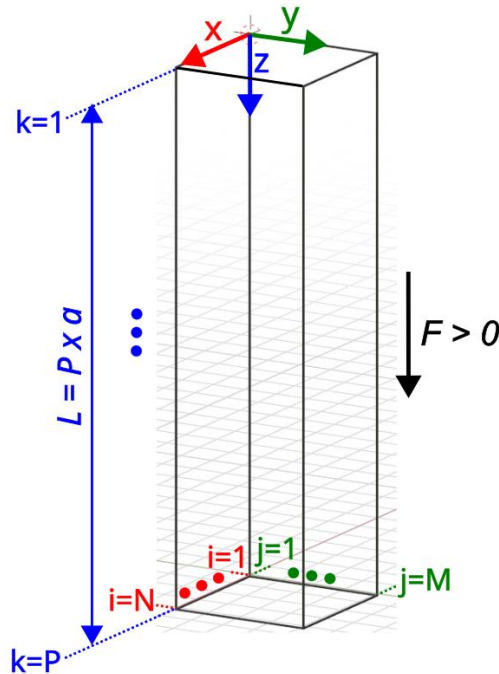


Figura 48: Sistema coordinado para la simulación en 3D de una muestra de $N \times M \times P$ sitios con espesor $L = P \times a$.

En la Tabla 3 se reportan los valores usados para la simulación en 3D de la CR bipolar para la MCR ZnO. Los datos en negrilla indican los valores obtenidos de manera semi-empírica, es decir, ajustando las curvas $\log |I| - V$ simuladas con las experimentales. La muestra 3D usada para simular la CR bipolar tiene dimensiones $Na \times Ma \times Pa = 40a \times 40a \times 154a = 13 \text{ nm} \times 13 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$.

Como se mencionó anteriormente, la MCR ZnO inicia desde un estado OFF con niveles de corriente altos ($I > 100 \text{ pA}$), de ahí que se hallan supuesto V_o iniciales (V_{Oinit}) ubicadas aleatoriamente. Las 150000 V_{Oinit} distribuidos en los $40 \times 40 \times 154 = 246400$ sitios simulados fueron seleccionados para que durante el barrido 1 de la simulación del primer ciclo de CR bipolar se logre pasar al estado ON hasta $V_{max} = 10.0 \text{ V}$. En la Figura 49(a) se muestra la simulación $\log |I| - V$ del segundo ciclo de CR bipolar con factores de ajuste de corriente K_{LRS} y K_{HRS} sin rectificar, es decir, sin tener en cuenta la asimetría de corriente que se observa experimentalmente. Adicional, en las Figuras 49(b)-(d) se muestran las simulaciones de algunas CV_o , durante el estado OFF antes del SET, ON después del SET con FCs completos y el estado OFF después del RESET con una región de agotamiento significativa de V_o . Así, los niveles de corriente del estado ON durante la simulación del barrido 2 están 2 órdenes de magnitud por encima de los obtenidos experimentalmente. De igual forma, la corriente durante la simulación del barrido 4 es 3 órdenes de magnitud más baja a la experimental. Por esta razón se propone para la MCR ZnO dos valores tanto para K_{LRS} y K_{HRS} dependiente de la polarización del dispositivo, K_{LRS+} y K_{HRS+} para voltajes positivos y K_{LRS-} y K_{HRS-} para voltajes negativos como se especifica en la Tabla 3. Esto debido a que K_{LRS} y K_{HRS} son factores de ajuste que son directamente proporcionales a J_{LRS} y J_{HRS} definidos en (20) y (21).

Tabla 3: Parámetros usados durante la simulación en 3D de la CR bipolar para la MCR ZnO

Parámetro para la simulación en 3D	Símbolo	MCR ZnO
Tiempo para la generación o recombinación de V_O	t_{init}	5 μs
Frecuencia efectiva de la hTST para los O_{ion}	$1/t_0$	10^{13} Hz [34]
Energía de O_{ion} desde posición de equilibrio	E_{Oe}	1 eV [101]
Factor de corrección para la generación de V_O durante el FORMING y el SET	γ	3
Factor de corrección para la generación de V_O durante el RESET	γ	0.4
Espesor del óxido	L	50 nm
Número de V_O inicial (no Si-NCs)	V_{Oinit}	150000
Constante de red	a	0.325 nm [10]
Constante para la recombinación de V_O	β_R	6×10^6
Longitud de decaimiento de la concentración de O_{ion}	L_O	$5.4 \times a$
Barrera para la migración de O_{ion}	E_{Om}	1 eV [101]
Coefficiente de arrastre de O_{ion}	φ_{drift}	8
Longitud de atenuación del electrón	α_0	0.33 nm [36]
Factor de ajuste para el estado OFF a voltajes positivos	K_{HRS+}	8×10^{-15}
Factor de ajuste para el estado OFF a voltajes negativos	K_{HRS-}	8×10^{-14}
Movilidad del electrón	μ	200 cm^2/Vs [87]
Densidad efectiva de estados en la banda de conducción	N_C	$2.94 \times 10^{18} /cm^3$ [102]
Permitividad dieléctrica	ϵ	8.5 (8.85×10^{-14}) F/cm [102]
Profundidad de trampas respecto a la banda de conducción	$q\phi_t$	0.1 eV
Factor de ajuste para el estado ON a voltajes positivos	K_{LRS+}	7×10^{-28}
Factor de ajuste para el estado ON a voltajes negativos	K_{LRS-}	7×10^{-26}
Área del dispositivo	A	1 mm^2
Resistencia térmica de los FCs	R_{th}	2.2×10^4 K/W
N_S durante ON	N_{LRS}	6
N_S durante OFF	N_{HRS}	-40
N_S durante el estado FRESCO	N_{ES}	-100

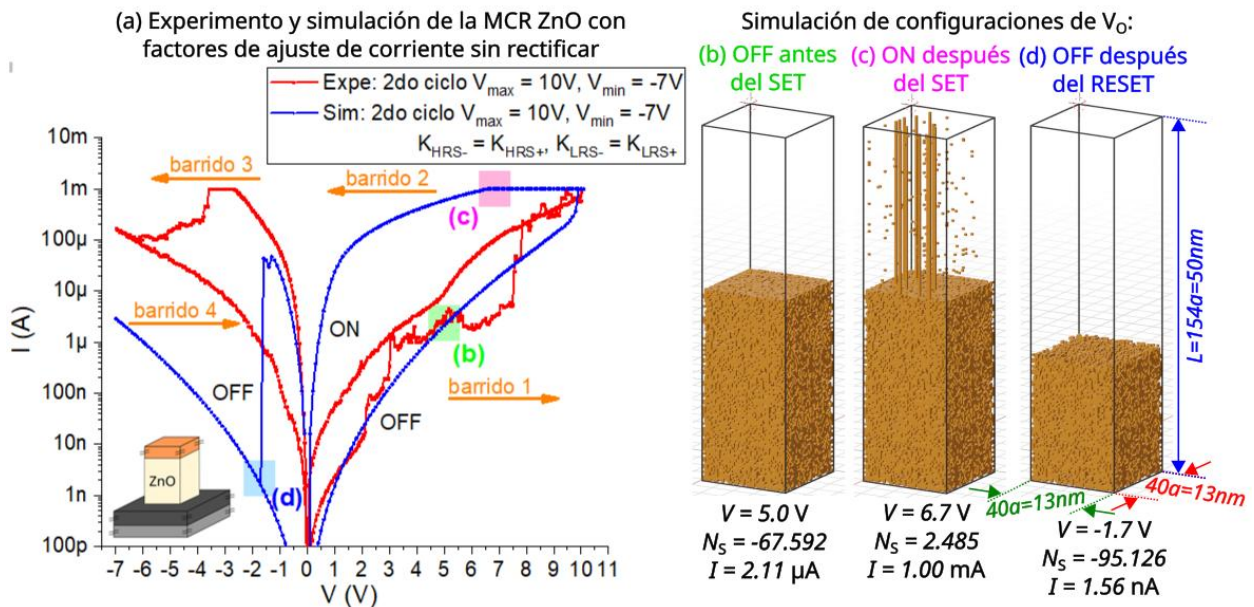


Figura 49: (a) Gráficas $\log |I| - V$ del segundo ciclo de CR bipolar empleando factores de ajuste de corriente sin rectificar ($K_{LRS+} = K_{LRS-}$ y $K_{HRS+} = K_{HRS-}$). Las zonas etiquetadas con (b), (c) y (d) corresponden a las CV_0 mostradas al lado derecho. (b) CV_0 del estado OFF antes del SET, los sitios en color naranja son V_0 . (c) CV_0 del estado ON después del SET. (d) CV_0 del estado OFF después del RESET.

La Figura 50 muestra la simulación de los 4 ciclos de CR bipolar para la MCR ZnO empleando factores de ajuste de corriente con rectificación ($K_{LRS+} \neq K_{LRS-}$ y $K_{HRS+} \neq K_{HRS-}$). En estas simulaciones se evidencia que los niveles de corriente se acercan más a los obtenidos experimentalmente si se compara con la simulación $\log |I| - V$ de las Figura 49(a).

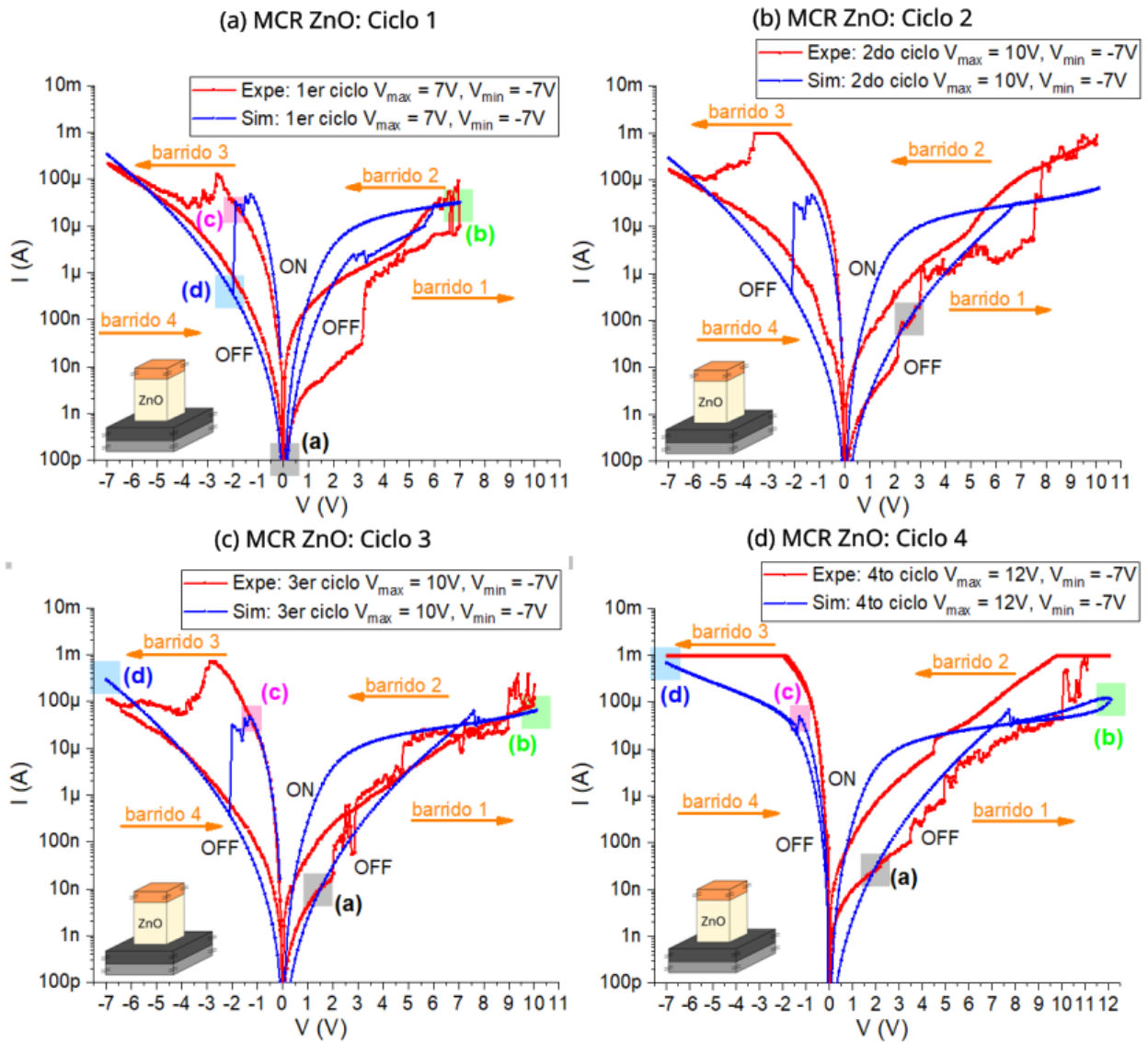


Figura 50: Experimento y simulación de $\log|I| - V$ para MCR ZnO empleando factores de ajuste de corriente con rectificación ($K_{LRS+} \neq K_{LRS-}$ y $K_{HRS+} \neq K_{HRS-}$). Las zonas etiquetadas con (a), (b), (c) y (d) corresponden a C_{V_0} que se analizarán más adelante. Los ciclos mostrados son: (a) Primer ciclo con barrido de voltaje hasta $V_{max} = 7.0$ V. (b) Segundo ciclo con barrido de voltaje hasta $V_{max} = 10.0$ V. (c) Tercer ciclo con barrido de voltaje hasta $V_{max} = 10.0$ V. (d) Cuarto ciclo con barrido de voltaje hasta $V_{max} = 12.0$ V.

Durante el barrido 1 de la simulación del primer ciclo (Figura 50(a)) se observa que no se presenta un proceso de SET abrupto y una ventana de corriente estrecha con el barrido 2. Esto indica que el estado OFF inestable a

voltajes positivos de la MCR real se debe a la cercanía entre los niveles de corriente entre el barrido 1 experimental y el estado ON del barrido 2 experimental. Por otra parte, la simulación no permite replicar el RESET experimental y graduado hasta $V_{min} = -7.0$ V, sino que el RESET simulado es abrupto a $V_{RESET} = -2.0$ V pasando antes por un valor de corriente similar al estado ON (NRI) del primer ciclo experimental (zona (c) magenta en la Figura 50(a)).

En la Figura 51 se muestra el resultado de simulación de algunas CV_O para el primer ciclo y etiquetadas como (a), (b), (c) y (d) en la Figura 50(a). Para el estado FRESCO (Figura 51(a)), si bien se supone un gran porcentaje de V_O , no hay cadenas verticales completas de V_O que puedan ser consideradas como FCs completos como lo evidencia el plano de la Figura 51(a). Es importante señalar que las $V_{Oinit} = 150000$, supuestas para la simulación del estado FRESCO, puede ser menor para la MCR ZnO real. Esto como consecuencia de que la ecuación (34), para el cálculo del estado conductivo G_{ij} , es insuficiente porque solo tiene en cuenta las V_O de cada columna vertical (i, j) de forma individual. Es decir, que se descarta la posibilidad de FCs compuestos por V_O que se complementan con columnas diferentes pero cercanas a la (i, j) .

En la CV_O después del SET simulado hasta $V_{max} = 7.0$ V, mostrado en la Figura 51(b), ya se pueden apreciar los primeros FCs electro-formados como los 3 indicados con flechas rojas en uno de los 40 planos de la simulación 3D. En la CV_O de Figura 51(c) se presentan los FCs previamente formados, pero, debido al voltaje negativo (campo eléctrico hacia arriba) estos, como otras V_O , cerca al electrodo superior ya han sido recombinadas con O_{ion} . Al acortar un poco más los FCs dentro del óxido, a través del $V_{RESET} = -2.0$ V simulado, la MCR pasa al estado OFF como la CV_O de la Figura 51(d).

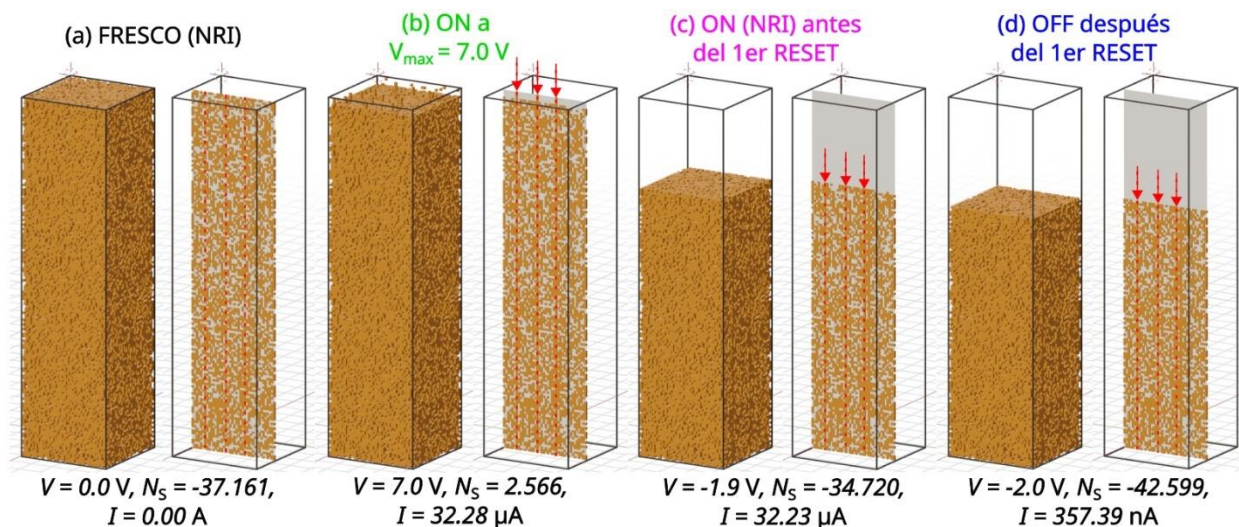


Figura 51: Algunas CV_O de la simulación en 3D del primer ciclo de CR bipolar de la MCR ZnO. Al lado derecho de cada CV_O en 3D se muestra uno de sus planos. En este y los demás ciclos se suponen factores de ajuste de corriente con rectificación ($K_{LRS+} \neq K_{LRS-}$ y $K_{HRS+} \neq K_{HRS-}$). Los estados mostrados son: (a) Estado FRESCO con 150000 V_O ubicadas aleatoriamente. (b) Estado ON a $V_{max} = 7.0$ V. (c) Estado ON antes del RESET. (d) Estado OFF después del RESET.

En cuanto a la simulación del segundo y tercer ciclo de CR bipolar, las ventanas de corriente a voltajes negativos son más cercanas a lo reportado experimentalmente (Figura 50(b) y (c)). Durante el barrido 1 del segundo ciclo, los niveles de corriente simulados son similares a los experimentales cerca a 2.6 V (zona gris en la Figura 50(b)). Tomando en cuenta que se obtiene una mayor similitud entre las curvas $\log |I| - V$ simuladas y experimentales del tercer ciclo, antes del RESET, (Figura 50(c)) en la Figura 52 se muestran las CV_O simuladas a diferentes estados de CR. En la simulación del barrido 1, después de 7.0 V, el estado ON simulado de la MCR ZnO es inestable, similar a la curva experimental (Figura 50(c)). Como se observa en la CV_O a $V_{max} = 10.0$ V en la Figura 52(b) se evidencia la formación de más FCs completos respecto a la CV_O a $V_{max} = 7.0$ V del ciclo 1 en la Figura 51(b).

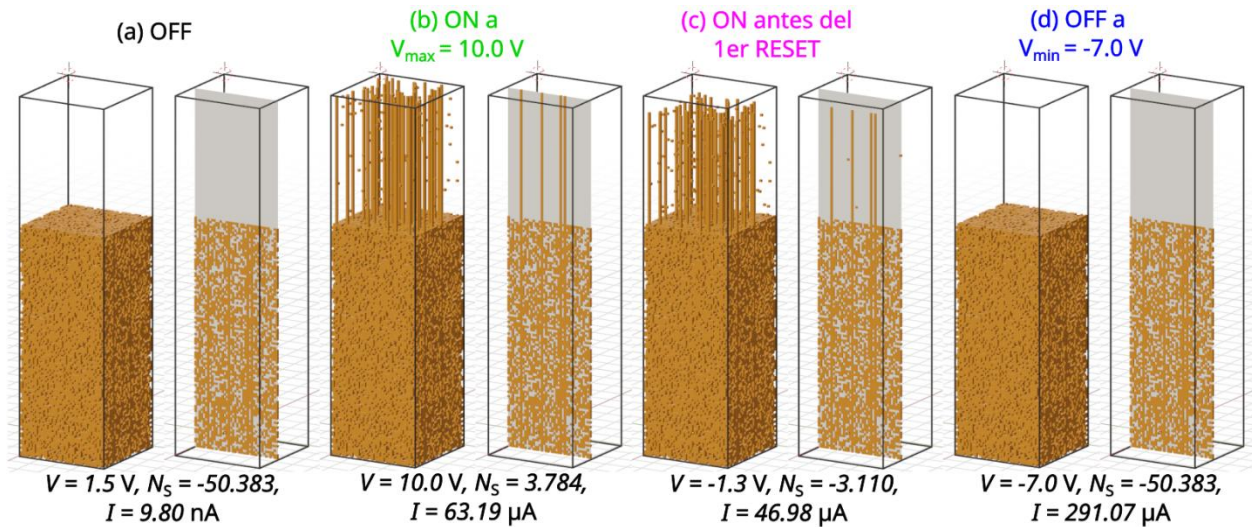


Figura 52: Algunas CV_O de la simulación en 3D del tercer ciclo de CR bipolar de la MCR ZnO. Los estados mostrados son: (a) Estado OFF. (b) Estado ON a $V_{max} = 10.0$ V. (c) Estado ON antes del RESET. (d) Estado OFF a $V_{min} = -7.0$ V.

Como se puede observar de las CV_O simuladas hasta el momento para la MCR ZnO, la baja ventana de corriente para la MCR ZnO ($I_{ON}/I_{OFF} \approx 10^2$) está relacionada con una baja región de agotamiento de V_O durante el estado RESET. En la simulación del cuarto ciclo, con el barrido 1 y 2 hasta $V_{max} = 12.0$ V (Figura 50(d)), desde el estado ON (Figura 53(b)) se generan más FCs respecto a $V_{max} = 10.0$ V (Figura 52(b)) manteniéndose hasta el estado ON a -1.3 V (Figura 52(c) y Figura 53(c)). Así, a $V_{min} = -7.0$ V (Figura 53(d)), la MCR sigue en estado ON ya que no todos los nuevos FCs logran ser lo suficientemente recombinados, durante el barrido 3, para que la MCR pase al estado OFF (Figura 52(d)). Por lo que, el voltaje V_{max} y el límite de corriente I_{max} para el conseguir el estado ON es importante para la posterior aniquilación de FCs y por ende el funcionamiento de la MCR.

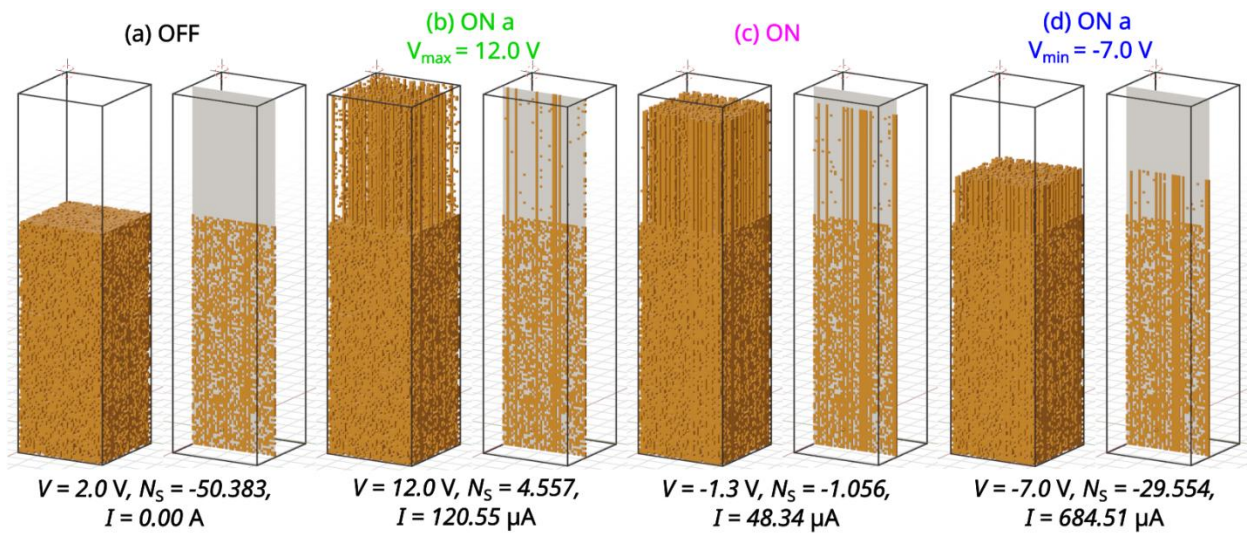


Figura 53: Algunas CV_O de la simulación en 3D del cuarto ciclo de CR bipolar de la MCR ZnO. Los estados mostrados son: (a) Estado OFF. (b) Estado ON a $V_{\max} = 12.0 \text{ V}$. (c) Estado ON antes de intentar el RESET. (d) Estado ON a $V_{\min} = -7.0 \text{ V}$.

5.4. Proceso 4: Caracterización y simulación en 3D de memorias de conmutación resistiva bipolar de ZnO y nanocristales de silicio conseguidos por Co-sputtering

5.4.1. Caracterización de la película de ZnO+Si usada para memorias de conmutación resistiva bipolar

Con el objetivo de aprovechar el fenómeno de CR bipolar ya demostrado tanto para $\text{SiO}_2/\text{Si-NCs}$ como para el ZnO, se depositaron películas de ZnO y Si por la técnica de Co-sputtering (ZnO+Si en la Figura 54).

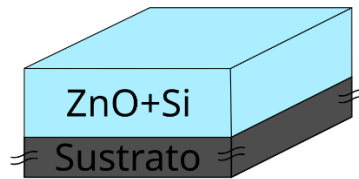


Figura 54: Película de ZnO+Si conseguida por medio de la técnica de Co-sputtering.

Estos depósitos se realizaron a una temperatura de sustrato de 500 °C manteniendo la potencia RF del blanco de ZnO a 30 W y variando la potencia RF del Si desde 45 W a 65 W con el objetivo de modificar la proporción del volumen de Si respecto al ZnO (V_{Si}/V_{ZnO} en la Tabla 4).

Tabla 4: Condiciones de depósito de películas de ZnO+Si por Co-sputtering.

Muestra	Descripción	Potencia RF del blanco de ZnO	Contribución del ZnO al espesor del óxido	Potencia RF del blanco de Si	Contribución del Si al espesor del óxido	Espesor total
$V_{Si}/V_{ZnO} = 0.75$	Menos volumen de Si respecto al ZnO	30 W	40 nm	45 W	30 nm	70 nm
$V_{Si}/V_{ZnO} = 1.00$	Igual volumen de Si y ZnO			55 W	40 nm	80 nm
$V_{Si}/V_{ZnO} = 1.25$	Más volumen de Si respecto al ZnO			65 W	50 nm	90 nm

Con estas muestras de ZnO+Si se realizó el análisis de Tauc a partir de los espectros UV-Vis. Las películas ZnO+Si tienen dos tipos de semiconductor, ZnO de banda directa y Si de banda indirecta, cada uno con diferentes valores de E_g . Por lo que, para hacer el análisis de Tauc se usaron diferentes valores de η en (29) o hipótesis de Tauc dependiente de la transición de electrones [100] (Figura 55). Con $\eta = 1/3$ para transición prohibida indirecta, $\eta = 1/2$ para transición permitida indirecta, $\eta = 2/3$ para transición prohibida directa y $\eta = 2$ para transición permitida directa.

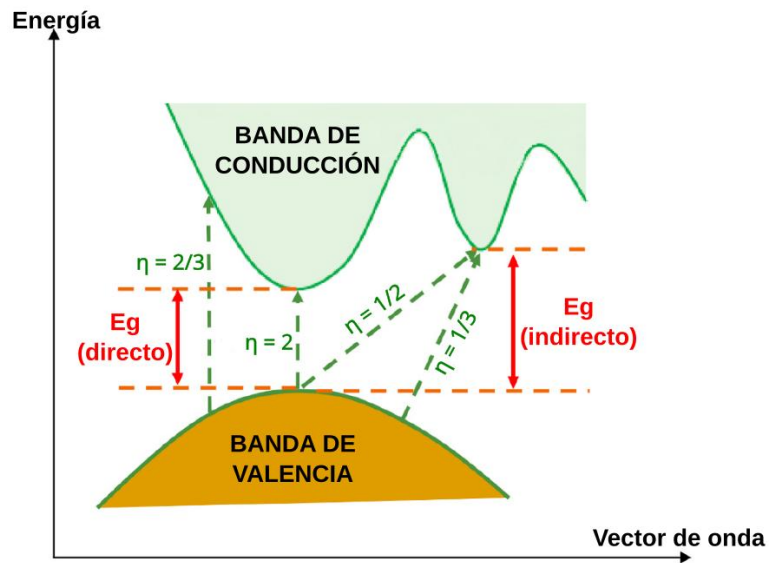


Figura 55: Hipótesis de Tauc para la transición de electrones [100]

En la Figura 56 se muestran las gráficas de Tauc para las películas ZnO+Si. Estas graficas fueron seleccionadas a partir de que presentaran un comportamiento lineal que permita extrapolar hasta el eje $[\alpha \text{ Energía}]^\eta = 0$ o que se den dos líneas extrapoladas intersecantes (líneas punteadas azules y rojas).

Para la muestra con $V_{\text{Si}}/V_{\text{ZnO}} = 0.75$ se obtiene un $E_{g_{opt}} = 1.85$ eV suponiendo transición indirecta permitida debida a la posible fase de a-Si, como se observa en la Figura 56(a). Así mismo, como se menciona en [103], cuando se tiene dos materiales que muestran dos líneas intersecantes en las gráficas de Tauc, la coordenada horizontal *Energía* donde se intersecan dos líneas extrapoladas puede dar información acerca del $E_{g_{opt}}$. Si se supone transición indirecta permitida y directa prohibida, se obtiene una intersección de dos comportamientos lineales en $Energía = E_{g_{opt}} = 3.44$ eV suponiendo $\eta = 1/2$ y en $Energía = 3.42$ eV suponiendo $\eta = 2/3$. Estos valores de $E_{g_{opt}}$ se relacionan con la transición de banda directa del ZnO en fase wurtzita. De este modo, la proporción de Si $V_{\text{Si}}/V_{\text{ZnO}} = 0.75$ permite que inicialmente se dé la coexistencia de dos materiales, ZnO y a-Si.

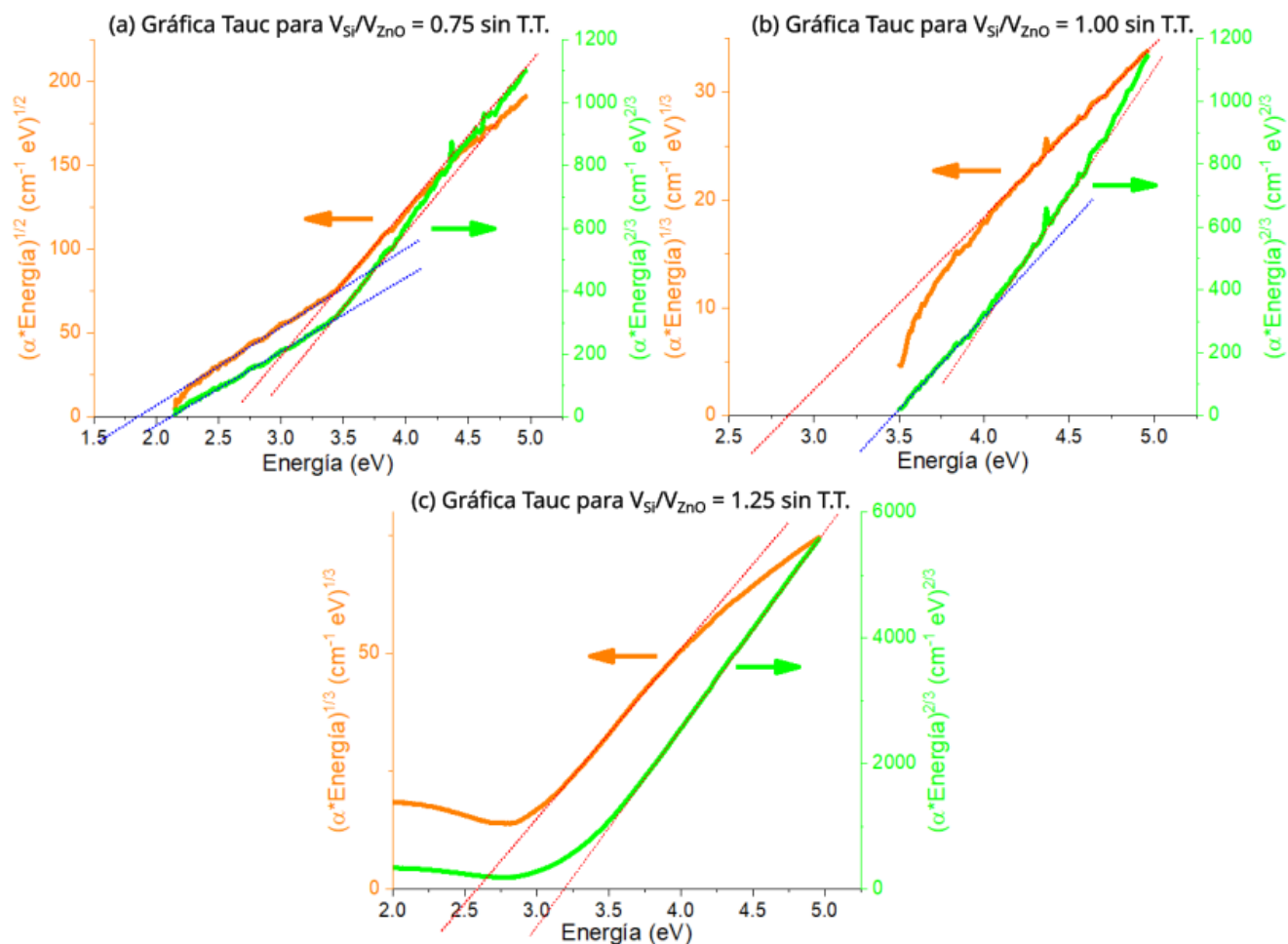


Figura 56: Gráficas de Tauc para las películas ZnO+Si sin T.T.: (a) Para $V_{Si}/V_{ZnO} = 0.75$ suponiendo transición indirecta permitida y directa prohibida. (b) Para $V_{Si}/V_{ZnO} = 1.00$ suponiendo transición indirecta y directa prohibida. (c) Para $V_{Si}/V_{ZnO} = 1.25$ suponiendo transición indirecta y directa prohibida.

En las gráficas de Tauc de la Figura 56(b) para la muestra $V_{Si}/V_{ZnO} = 1.00$ si se supone transición indirecta prohibida, se tiene una transición prohibida indirecta de 2.85 eV pudiendo deberse a la fase de a-Si como lo ilustra cuando $\eta = 1/3$ en la Figura 55. Cuando se supone transición de banda directa prohibida, con $\eta = 2/3$, se obtiene 3.46 eV sugiriendo la existencia de ZnO wurtzita; mientras que la $Energía = 4.03$ eV en la intersección de dos extrapolaciones lineales indica también la presencia de ZnO amorfo (a-ZnO) [104].

La Figura 56(c) muestra las gráficas de Tauc para la película con $V_{Si}/V_{ZnO} = 1.25$. Si se supone transición de banda indirecta prohibida, se obtiene 2.57 eV por la presencia de a-Si. Ahora, suponiendo transición de banda directa prohibida, tenemos 3.17 eV. Este $E_{g_{opt}}$ del ZnO se justifica por la mayor cantidad de Si que fomenta transiciones de sub-banda localizados [104].

Entonces, según el análisis de Tauc, para todas las muestras depositadas de ZnO+Si, coexisten tanto a-Si como ZnO.

Posterior al depósito, estas muestras fueron tratadas térmicamente a 1000 °C en ambiente de nitrógeno durante 5 min y 2 h para conseguir la formación de Si-NCs embebidos en matrices de ZnO. El T.T. de 5 min se basa en multicapas de ZnO/Si-NCs logradas por [99] y el de 2 h se fundamenta en la fabricación de multicapas SiO₂/Si-NCs que presentan CR bipolar [26].

La Figura 57 presenta los espectros de FL de las películas con diferente proporción de V_{Si}/V_{ZnO} , y para los diferentes tiempos de tratamiento térmico.

En los espectros de FL de las muestras con $V_{Si}/V_{ZnO} = 0.75$ (Figura 57(a)), se observa que la película tratada durante 5 min (curva roja) presenta la mayor luminiscencia, con una banda amplia centrada en el visible a ~2.00 eV y una banda más estrecha en el UV a ~3.27 eV. Si esta emisión es comparada con la de solo ZnO con el mismo tiempo de T.T. de 5 min (curva roja de la Figura 44) se observa un aumento de la relación de FL visible/UV producido por la incorporación de Si-NCs. Este cambio puede explicarse por la transferencia de energía resonante desde defectos del ZnO hacia los Si-NCs así como otros defectos en la interfaz entre ZnO|Si-NC, como se explicó y esquematizó en la Figura 10. De acuerdo con estos resultados, el T.T. de 5 min ayuda a fomentar la formación de la estructura wurtzita del ZnO y por otra parte que el a-Si pase a formar Si-NCs.

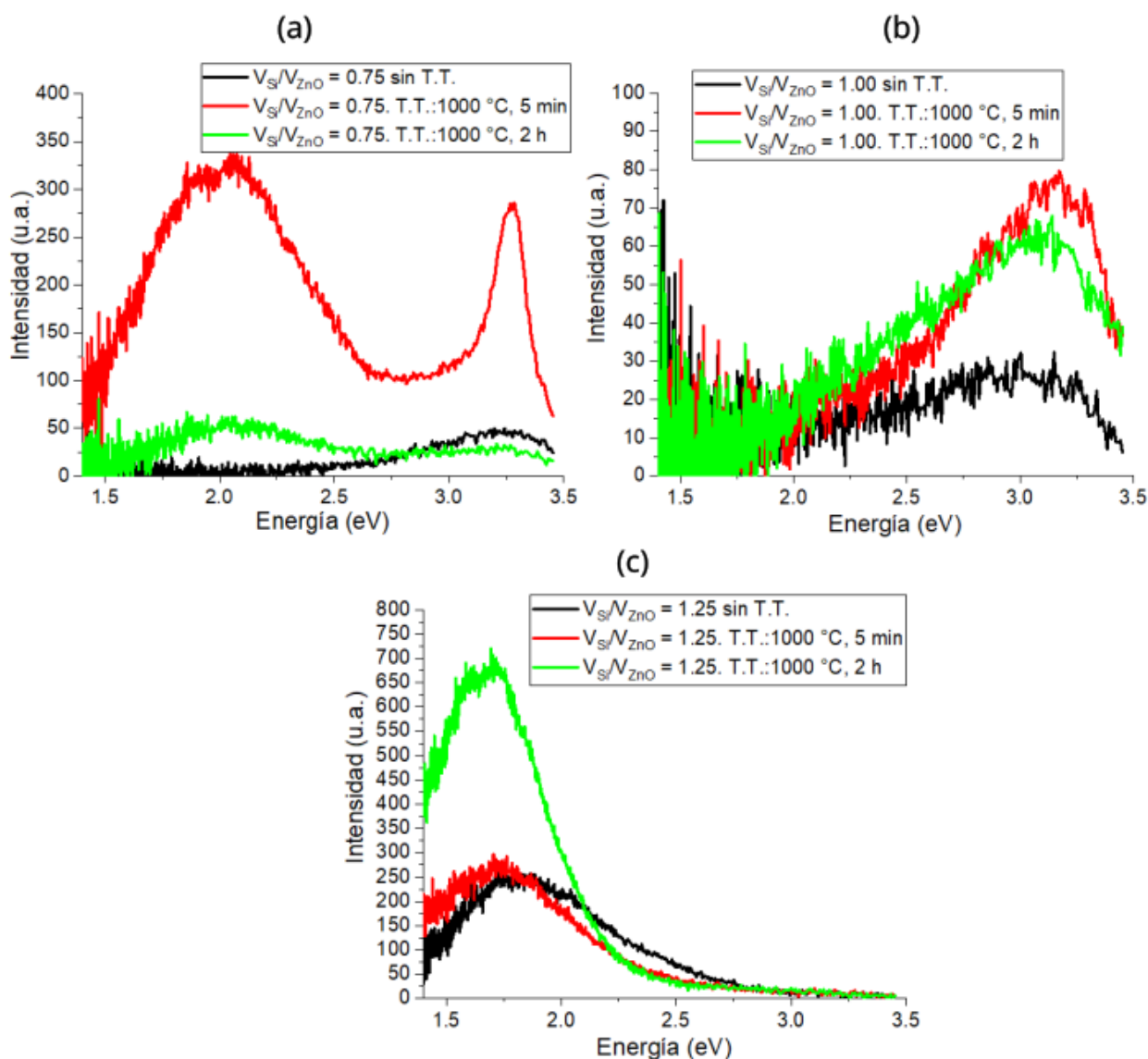


Figura 57: Fotoluminiscencia de las películas ZnO+Si con T.T. de 5 minutos y 2 horas.

La Figura 57(b) muestra los espectros de FL de las películas donde se tiene igual contribución del Si y ZnO ($V_{Si}/V_{ZnO} = 1.00$). Estas películas solo presentan emisión de luz debida a la transición de banda directa del ZnO en el UV a ~ 3.10 eV debido a que la mayor cantidad de Si generó más centros no luminiscentes y posiblemente Si-NCs de un tamaño mayor al radio del excitón

de Bohr del Si ($r_B \approx 5$ nm). Aun así, el T.T. de 5 min ayudó a amentar más la intensidad de banda directa del ZnO.

Para la FL de las películas con mayor contribución del Si, $V_{Si}/V_{ZnO} = 1.25$, presentada en la Figura 57(c) no se observa la transición de banda directa del ZnO. Solo se observa una banda de FL amplia en el visible con un máximo centrado a ~ 1.70 eV. Esta emisión ha sido relacionada con emisiones procedentes de O_{ion} presentes en óxidos de silicio rico en oxígeno SiO_x ($x > 2$) [73], transiciones entre defectos de Zn_i y O_i del ZnO (Figura 8) o confinamiento cuántico de Si-NCs menores a $r_B \approx 5$ nm (Figura 9). En lo referente al T.T. de 2 h, experiencias anteriores han demostrado que para un T.T. a 1000 °C durante 2 h favorecen la difusión del Zn y Si conformando así una bicapa ZnO_y/SiO_x /sustrato [58]. Por lo que, la mayor emisión FL de esta muestra sugiere que la separación de fases consigue disminuir la concentración de centros no luminiscentes.

Tomando en cuenta el análisis anterior con gráficas de Tauc y los espectros de FL para todas las películas de ZnO+Si, la muestra que más se acerca a contener tanto ZnO en fase cristalina wurtzita como Si-NCs es la muestra con $V_{Si}/V_{ZnO} = 0.75$ con T.T. a 1000 °C durante 5 min.

Con las películas de ZnO+Si también se fabricaron dispositivos tipo MOS (Apéndice A) para obtener las mediciones $\log|I| - V$ presentadas en la Figura 58. Para los dispositivos con $V_{Si}/V_{ZnO} = 0.75$ (Figura 58(a)), la muestra sin T.T. presenta un proceso de SET gradual, pero desde niveles altos de corriente ($I > 10$ μ A). Esto implica para $V_{Si}/V_{ZnO} = 0.75$ sin T.T. la generación de más V_o durante el barrido 1, no obstante, durante el barrido 3 y 4 no se logra dar el proceso de RESET posiblemente por un cantidad elevada de defectos que necesitan ser reducidos a través de T.T.. Por el contrario, para $V_{Si}/V_{ZnO} = 0.75$ con T.T. de 5 min, se observó el ciclo de CR bipolar esperado gracias al electro-formado de FCs en la matriz de ZnO mediada por los Si-NCs. Con el ZnO+Si después del T.T. de 2 h, un gran número de V_o no logran ser

recombinadas, lo que indica que el óxido actúa de manera similar a una película semiconductor degenerada tipo n que solo rectifica la corriente dependiendo de la polarización.

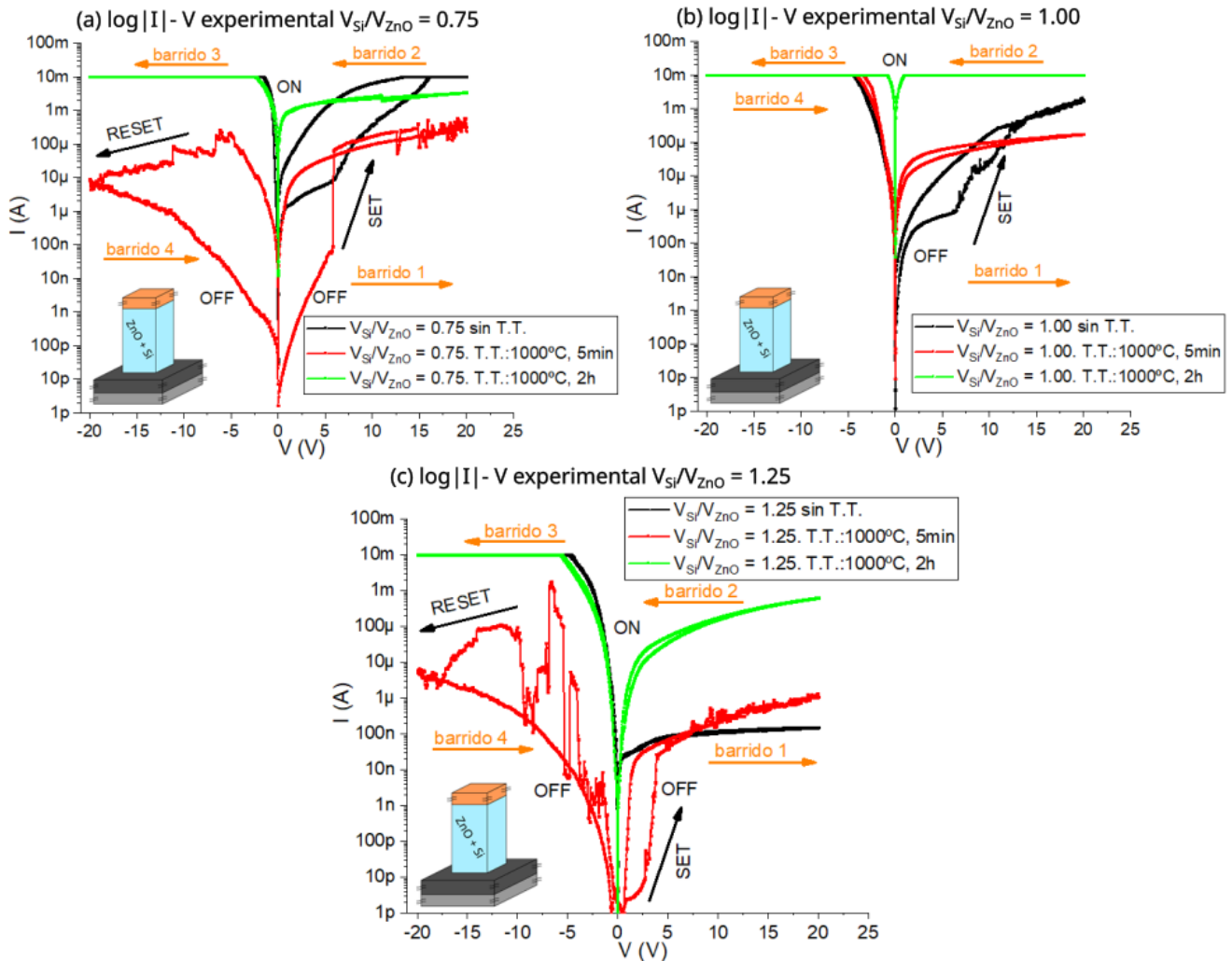


Figura 58: Gráficas $\log |I| - V$ experimentales para los dispositivos MOS con ZnO+Si como óxido y tratados térmicamente durante 5 min y 2 h a 1000 °C

En cuanto a los dispositivos con $V_{Si}/V_{ZnO} = 1.00$ (Figura 58(b)), la muestra sin T.T. presenta el mismo comportamiento que $V_{Si}/V_{ZnO} = 0.75$ debido a defectos no pasivados. Después del T.T. de 5 min ya no se observa la CR bipolar, solo niveles de corriente de estado ON a voltajes positivos. Al intentar

hacer el RESET durante el barrido 3 y 4 no se logra pasar al estado OFF ya que al tener un mayor volumen de Si, respecto a $V_{Si}/V_{ZnO} = 0.75$, es posible que más V_O se estén generando y que un gran número de estas no puedan ser recombinadas. Por otra parte, la muestra con T.T. de 2 h solo se comporta como película conductora y por lo tanto los niveles de corriente llegan hasta el límite de corriente de límite de corriente de $I_{max} = 10$ mA sin observar alguna CR.

En lo que respecta a $V_{Si}/V_{ZnO} = 1.25$ (Figura 58(c)), para las muestras sin T.T. y con T.T. de 2 h se da el mismo comportamiento de los dispositivos con $V_{Si}/V_{ZnO} = 0.75$ y $V_{Si}/V_{ZnO} = 1.00$. Para la muestra con T.T. de 5 min se presenta un proceso de SET gradual durante el barrido 1 hasta llegar a un estado ON a $V_{SET} = 4.5$ V. Durante el barrido 3 se dan procesos de SET y RESET aleatorios para que a $V_{min} = -20.0$ V el dispositivo regrese al estado OFF de manera análoga a la CR unipolar explicada en la Figura 2(b). La explicación este comportamiento requiere de un estudio más detallado ya que como se mencionó durante el análisis del espectro de FL (Figura 57(c)) es posible que en la película estén coexistiendo tanto óxido de silicio rico en oxígeno como otros defectos diferentes a las V_O .

En resumen, los dispositivos MOS fabricados con $V_{Si}/V_{ZnO} = 0.75$ y T.T. a 1000 °C durante 5 min fueron los únicos que presentaron CR bipolar. Es por esto que, de aquí en adelante, a los dispositivos fabricados con estas condiciones se les denominara como MCR ZnO+Si-NCs (Figura 59(a)). Para confirmar la presencia de Si-NCs se realizaron mediciones de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés). Se identificaron Si-NCs y otros aglomerados en fase amorfa embebidos en la matriz de ZnO, como lo muestra la micrografía de la Figura 59(b). Por medio del análisis de las micrografías, se encontró que el tamaño de los Si-NCs tienen un diámetro promedio de 4.33 ± 1.01 nm.

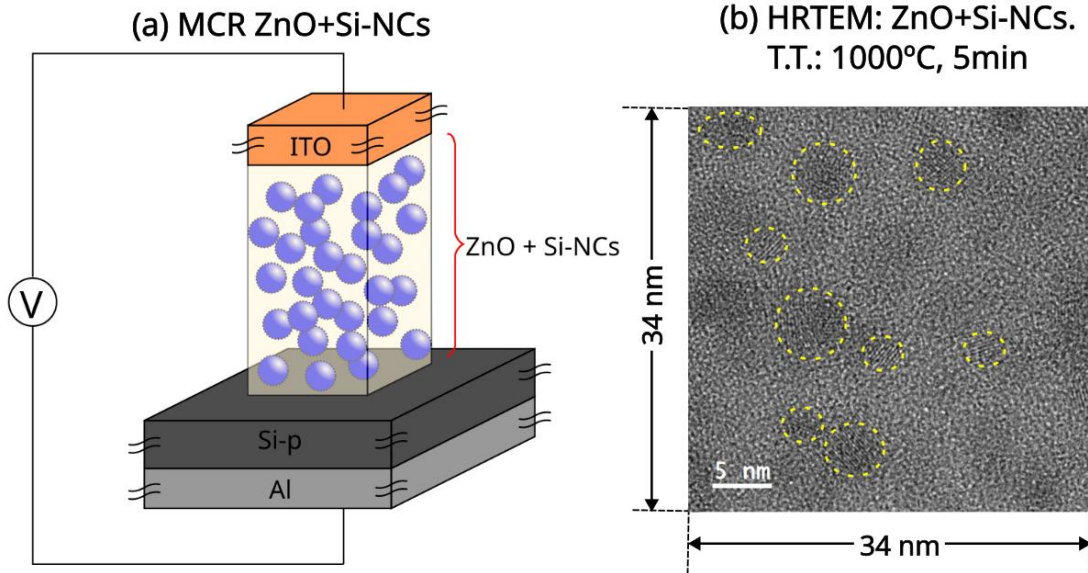


Figura 59: (a) MCR ZnO+Si-NCs fabricada usando el óxido ZnO+Si $V_{Si}/V_{ZnO} = 0.75$ con T.T. a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 5 min. (b) HRTEM del óxido de la MCR ZnO+Si-NCs.

La Figura 60 presenta los resultados experimentales de las mediciones $\log|I| - V$ de la MCR ZnO+Si-NCs. Inicialmente la MCR está en estado ON; por lo que, para realizar el proceso de RESET, se realizó un barrido de voltaje hasta $V_{min} = -20.0\text{ V}$ (curva negra en la Figura 60(a)). Después, se realizó un primer y segundo ciclo completo de CR bipolar con $V_{max} = 20.0\text{ V}$ y $V_{min} = -20.0\text{ V}$ (curvas roja y verde en la Figura 60(a)). Al observar que el proceso de SET se lograba a un voltaje cercano a 7.5 V , se intentó realizar la CR con $V_{max} = 8.0\text{ V}$ y $V_{min} = -20.0\text{ V}$ durante el tercero y cuarto ciclo (Figura 60(b)). No obstante, se realizó un quinto ciclo regresando a $V_{max} = 20.0\text{ V}$ y $V_{min} = -20.0\text{ V}$ (Figura 60(c)) ya que estos barridos son los que presentan una mayor ventana de corriente I_{ON}/I_{OFF} a voltajes negativos.

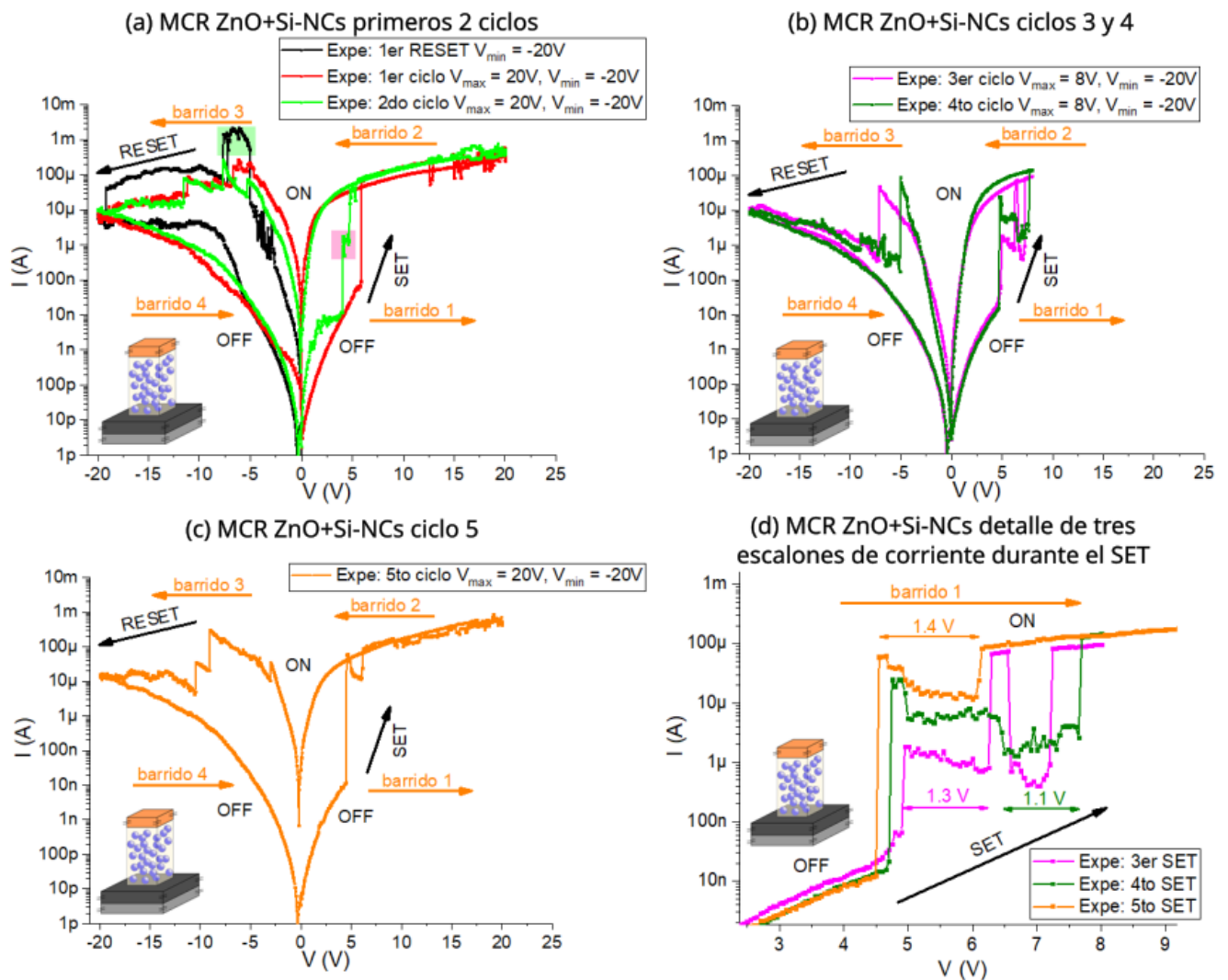


Figura 60: Gráficas $\log |I| - V$ experimentales para la MCR ZnO+Si-NCs: (a) Primer RESET, primero y segundo ciclo completo de CR bipolar. (b) Tercer y cuarto ciclo completo de CR bipolar. (c) Quinto ciclo completo de CR bipolar. (d) Detalle de tres escalones de corriente durante tres procesos SET.

El estado ON inicial de la MCR ZnO+Si-NCs se puede explicar con ayuda de los datos del espectro de FL (curva roja en la Figura 57(a)). Se observó que esta película presenta una banda ancha centrada en el visible a ~ 2.00 eV, esto indica que existe una gran cantidad de defectos, incluyendo V_O , que influyen en la formación y ruptura de FCs. Así, el voltaje necesario para conseguir el primer RESET es $V_{RESET} = -19.2$ V (curva negra en la Figura

60(a)) pasando antes por un aumento abrupto de corriente entre -5.1 V y -7.7 V hasta una corriente máxima de $\sim 1\text{ mA}$ (zona verde en la Figura 60(a)) indicando que el estado FRESCO realmente es un nivel resistivo intermedio (NRI) entre los estados ON y OFF. Este fenómeno ocurrido entre -5.1 V y -7.7 V se explica por el comportamiento estocástico de la CR pudiendo ocurrir que a -5.1 V se formen más FCs y a -7.7 V las V_O de los FCs sean recombinados con O_{ion} .

Una vez que la MCR se encuentra en el estado OFF, se realizó un primer ciclo completo de CR bipolar (curva roja en la Figura 60(a)), con el barrido 1 hasta $V_{max} = 20.0\text{ V}$ donde se puede ver claramente la CR de HRS a LRS a un $V_{SET} = 5.9\text{ V}$. En un tercer barrido realizado hasta $V_{min} = -20.0\text{ V}$, se obtuvo un RESET gradual compuesto por escalones de corriente o NRIs hasta llegar al estado OFF a $V_{RESET} = V_{min} = -20.0\text{ V}$. Durante este primer ciclo se presenta una ventana de corriente de $I_{ON}/I_{OFF} = 9 \times 10^3$ a 2.9 V .

Posteriormente, para el segundo ciclo de CR bipolar se usaron los mismos V_{max} y V_{min} , esto es 20.0 V y -20.0 V (curva verde en la Figura 60(a)). Durante el barrido 1 de este segundo ciclo se presentó un NRI a $V_{NRI} = 4.1\text{ V}$ (zona magenta en la Figura 60(a)) pasando al estado ON a $V_{SET} = 4.8\text{ V}$. De la misma manera que el primer ciclo, el segundo ciclo también presenta un RESET con NRIs durante el barrido 3 hasta $V_{RESET} = V_{min} = -20.0\text{ V}$. En cuanto a la ventana de corriente, en el segundo ciclo presenta un valor de $I_{ON}/I_{OFF} = 4 \times 10^3$ a 3.6 V .

Teniendo en cuenta los $V_{SET} = 5.9\text{ V}$ y 4.1 V del primer y segundo ciclo, se intentó realizar el barrido 1 con un $V_{max} = 8.0\text{ V}$ como se muestra en la Figura 60(b). En este tercer ciclo (curva magenta) durante el barrido 1, la MCR presentó un NRI a $V_{NRI} = 5.0\text{ V}$ para posteriormente presentar varias intermitencias como: pasar al estado ON a $V_{SET} = 6.3\text{ V}$, regresar a un estado NRI a $V_{NRI} = 6.6\text{ V}$ y de nuevo un presentar el SET a $V_{SET} = 7.3\text{ V}$ (curva magenta en la Figura 60(d)). El RESET de este ciclo ahora se da de manera

abrupta a $V_{RESET} = -7.2$ V durante el barrido 3. La ventana de corriente de este tercer ciclo a 2.9 V tiene un valor de $I_{ON}/I_{OFF} = 3 \times 10^3$. El cuarto ciclo (curva verde oliva en la Figura 60(b)) tiene un comportamiento similar al tercer ciclo con $V_{NRI} = 5.0$ V y $V_{SET} = 7.7$ V durante el barrido 1 (Figura 60(d)). Mientras que, el RESET también se presenta de manera abrupta a $V_{RESET} = -5.1$ V y a 2.9 V se observa una ventana de corriente $I_{ON}/I_{OFF} = 1 \times 10^4$.

Se realizó un quinto ciclo, regresando a un $V_{max} = 20.0$ V para abrir de nuevo la ventana de corriente a voltajes negativos. Como se evidencia en la Figura 60(c), se presentó un SET durante el barrido 1 a $V_{SET} = 4.6$ V, un NRI a $V_{NRI} = 5.0$ V y otro SET a $V_{SET} = 6.2$ V. Al igual que en los 2 primeros ciclos, el RESET se presentó de forma escalonada con NRIs hasta llegar al estado de OFF a $V_{RESET} = V_{min} = -20.0$ V. La ventana corriente en este caso fue de $I_{ON}/I_{OFF} = 8 \times 10^3$ a 2.9 V.

5.4.2. Simulación de Monte Carlo para obtener la configuración de Si-NCs de la memoria de conmutación resistiva bipolar ZnO+Si-NCs

Durante el barrido 1 de los 3 últimos ciclos experimentales se pueden observar tres escalones de corriente antes de que la MCR ZnO+Si-NCs alcance el estado ON (Figura 60(d)) con un barrido de voltaje promedio de $V_{stair} = 1.27 \pm 0.15$ V (Figura 23(a)). Aplicando la ecuación (25) para el bloqueo de Coulomb y la permitividad dieléctrica del ZnO $\epsilon = 8.5\epsilon_0$ [45], se calculó la curva negra de la Figura 61(a) en unidades de la constante de red $a = 0.325$ nm.

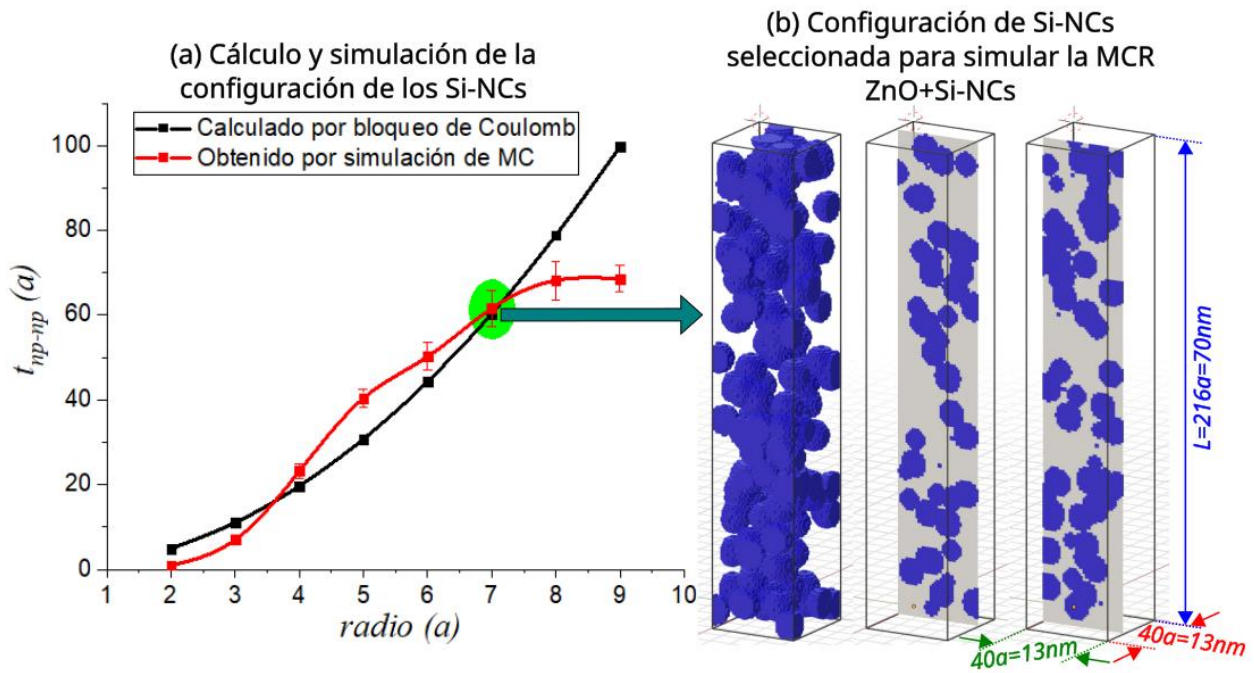


Figura 61: (a) Gráficas t_{np-np} – radio calculadas por bloqueo de Coulomb y por método de MC. (b) Configuración de Si-NCs obtenida por método de MC con $d = 2(7a) = 4.55\text{ nm}$ y $t_{np-np} = 59a = 19.18\text{ nm}$ en la zona verde de la gráfica (a). Los sitios azules son V_o fijas que emulan los Si-NCs y los dos planos corresponden a dos cortes de la configuración en 3D.

Por otro lado, se simularon configuraciones de Si-NCs en 3D usando el algoritmo del método de MC explicado en la Figura 24 y variando el *radio* de estas nanoestructuras. Para esto, se utilizaron las dos siguientes condiciones: dimensiones $40a \times 40a \times 216a = 13\text{ nm} \times 13\text{ nm} \times 70\text{ nm}$ y proporción volumétrica del Si respecto al ZnO $V_{Si}/V_{ZnO} = 0.75$. De este modo, se obtuvo la curva roja de la Figura 61(a) después de ejecutar 5 simulaciones por cada valor de *radio*. Para garantizar la aleatoriedad de las configuraciones de Si-NCs se emplearon diferentes semillas para la generación de los números pseudoaleatorios al momento de ejecutar cada una de estas simulaciones de MC [105].

De este modo, de las dos curvas de la Figura 61(a) se infiere que los Si-NCs pueden tener un diámetro $d = 2(4a) = 2.60\text{ nm}$ o $d = 2(7a) = 4.55\text{ nm}$. Las micrografías HRTEM de la muestra $V_{Si}/V_{ZnO} = 0.75$ con T.T. de 5 min

(Figura 59(b)) mostraron Si-NCs con un tamaño promedio de 4.33 ± 1.01 nm. Entonces, la simulación seleccionada de la configuración de Si-NCs es una de las correspondientes a $d = 14a = 4.55$ nm y distancia entre Si-NCs cercanos de $t_{np-np} = 59a = 19.18$ nm (zona verde en la Figura 61(a)). El resultado de esta simulación de MC es la configuración de Si-NCs, o CV_o fijas, mostrada en la Figura 61(b) donde también se ilustran dos planos de esta misma.

En relación con la selección de este tamaño de Si-NCs, se aplicó la expresión semi-empírica para el confinamiento cuántico, ecuación (7), con $E_{g_{NC}} = 1.12$ eV y $C \approx 22.45$ eV-nm² [64]. Así, con $d = 4.55$ nm, la transición de energía debida al confinamiento cuántico calculada es 2.20 eV; valor que está dentro de la banda ancha de FL visible del óxido (curva roja de la Figura 57(a)).

5.4.3. Simulación en 3D de la conmutación resistiva bipolar para la MCR ZnO+Si-NCs

Con la configuración de Si-NCs ya establecida (Figura 61(b)), se procedió a realizar en simulación en 3D de la CR bipolar para la MCR ZnO+Si-NCs usando los valores de la Tabla 5.

Teniendo en cuenta que desde el estado FRESCO la película activa ya tiene defectos que incluyen V_o, es necesario simular un primer proceso de RESET que acorte FCs para que el dispositivo pase del estado ON al estado OFF. Así, intentando emular el primer RESET y el primer ciclo de CR bipolar experimental de la MCR ZnO+Si-NCs (curvas negra y roja de la Figura 60(a)), se realizaron 18 simulaciones a diferentes condiciones iniciales obteniendo los resultados mostrados en la Tabla 6.

Tabla 5: Parámetros usados durante la simulación en 3D de la CR bipolar para la MCR ZnO+Si-NCs

Parámetro para la simulación en 3D	Símbolo	MCR ZnO+Si-NCs
Tiempo para la generación o recombinación de V_O	t_{init}	5 μ s
Frecuencia efectiva de la hTST para los O_{ion}	$1/t_0$	10^{13} Hz [34]
Energía de O_{ion} desde posición de equilibrio en la matriz ZnO	E_{OeMat}	1 eV [101]
Energía de O_{ion} desde posición de equilibrio en la interfaz ZnO/Si-NC	E_{OeInt}	4.5 eV
Factor de corrección para la generación de V_O durante el FORMING y el SET	γ	3
Factor de corrección para la generación de V_O durante el RESET	γ	0.4
Espesor del óxido	L	70 nm
Número de V_O inicial (no Si-NCs)	V_{Oinit}	FORMING virtual
Constante de red	a	0.325 nm [10]
Constante para la recombinación de V_O	β_R	6×10^6
Longitud de decaimiento de la concentración de O_{ion}	L_O	$5.4 \times a$
Barrera para la migración de O_{ion}	E_{Om}	1 eV [101]
Coefficiente de arrastre de O_{ion}	φ_{drift}	8
Longitud de atenuación del electrón	a_0	0.33 nm [36]
Factor de ajuste para el estado OFF	K_{HRS}	8×10^{-16}
Movilidad del electrón	μ	200 cm^2/Vs [87]
Densidad efectiva de estados en la banda de conducción	N_C	$2.94 \times 10^{18} /cm^3$ [102]
Permitividad dieléctrica	ϵ	8.5 (8.85×10^{-14}) F/cm [102]
Profundidad de trampas respecto a la banda de conducción	$q\phi_t$	0.1 eV
Factor de ajuste para el estado ON	K_{LRS}	7×10^{-27}
Área del dispositivo	A	1 mm^2
Resistencia térmica de los FCs	R_{th}	2.2×10^4 K/W
N_S durante ON	N_{LRS}	6
N_S durante OFF	N_{HRS}	-20
N_S durante el estado FRESCO	N_{FS}	-56

Tabla 6: Simulaciones en 3D del primer RESET y el primer ciclo de CR bipolar para la MCR ZnO+Si-NCs. Las simulaciones etiquetadas con C1, C2, C3 y C4 son explicadas en el Apéndice B.

Descripción del estado FRESCO	Simulación	Resultado del 1er RESET	Resultado del SET del 1er ciclo	Resultado del RESET del 1er ciclo
110000 V_0 aleatorias	1	Inicia desde ON, $V_{RESET} = -5.4$ V	$V_{SET} = 4.6$ V	No se da el RESET
	2	Inicia desde OFF	$V_{SET} = 4.8$ V	
	3 (C1)	Inicia desde OFF	$V_{SET} = 5.0$ V	
115000 V_0 aleatorias	4	Inicia desde ON, $V_{RESET} = -4.6$ V	$V_{SET} = 4.3$ V	No se da el RESET
	5	Inicia desde OFF	$V_{SET} = 4.3$ V	
	6 (C2)	Inicia desde ON, $V_{RESET} = -5.5$ V	$V_{SET} = 4.9$ V	
120000 V_0 aleatorias	7	Inicia desde ON, $V_{RESET} = -3.7$ V	$V_{SET} = 3.3$ V	No se da el RESET
	8	Inicia desde ON, $V_{RESET} = -4.8$ V	$V_{SET} = 3.9$ V	
	9	Inicia desde ON, $V_{RESET} = -4.7$ V	$V_{SET} = 4.6$ V	
130000 V_0 aleatorias	10	Inicia desde ON, $V_{RESET} = -3.7$ V	$V_{SET} = 3.9$ V	No se da el RESET
150000 V_0 aleatorias	11	Inicia desde ON, $V_{RESET} = -5.2$ V	$V_{SET} = 3.2$ V	No se da el RESET
160000 V_0 aleatorias	12	Inicia desde ON, no se logra dar el RESET	Sigue en estado ON	No se da el RESET
V_0 entre ZnO/Si-NC + 10000 V_0 aleatorias	13	Inicia desde OFF	$V_{SET} = 4.0$ V	No se da el RESET
V_0 entre ZnO/Si-NC + 15000 V_0 aleatorias	14 (C3)	Inicia desde OFF	$V_{SET} = 3.7$ V	No se da el RESET
V_0 entre ZnO/Si-NC + 20000 V_0 aleatorias	15 (C4)	Inicia desde ON, $V_{RESET} = -5.1$ V	$V_{SET} = 3.5$ V	No se da el RESET
V_0 entre ZnO/Si-NC + 40000 V_0 aleatorias	16	Inicia desde ON, $V_{RESET} = -4.9$ V pero no se mantiene el estado OFF durante el barrido 4	Sigue en estado ON	No se da el RESET
V_0 entre ZnO/Si-NC + 50000 V_0 aleatorias	17	Inicia desde ON, no se logra dar el RESET	Sigue en estado ON	No se da el RESET
V_0 generadas por FORMING virtual	18	Inicia desde ON, $V_{RESET} = -5.5$ V	$V_{SET} = 6.8$ V	$V_{RESET} = -3.9$ V

Para las primeras 12 simulaciones se supuso en el estado FRESCO un número inicial de V_O ubicadas aleatoriamente en los $\frac{(40 \times 40 \times 216)}{(1+0.75)} \approx 197500$ sitios de la matriz de ZnO. Estos intentos, a pesar de que algunos inician desde el estado ON y simulan un primer proceso de RESET, no logran emular un segundo proceso de RESET, esto es, el cambio del estado desde ON a OFF del primer ciclo completo de CR bipolar. Esto se explica por la gran cantidad de V_O que no logran ser recombinadas durante el barrido 3.

En las siguientes 5 simulaciones se supusieron, en el estado FRESCO, V_O en la interfaz ZnO|Si-NC con otras V_O ubicadas aleatoriamente. Al igual que las primeras 12 simulaciones, cuando el estado FRESCO inició desde el estado ON, no se logró emular el RESET del primer ciclo completo de CR bipolar por el alto número de V_O que se está suponiendo.

Con el objetivo de explicar en detalle estos intentos de simulación inicial para la MCR ZnO+Si-NCs, en el Apéndice B se analizan los resultados de 4 de estas 17 simulaciones, etiquetadas como C1, C2, C3 y C4.

Para la simulación 18 (Tabla 6), se supuso un proceso de FORMING virtual. Este intento consistió en simular la generación de V_O producidas por un proceso de FORMING a voltajes positivos como lo muestra la Figura 62(a). Gracias a esta suposición, se logró emular tanto un primer RESET como otros procesos SET-RESET experimentales mostrados en la Figura 62. Esto sugiere que posiblemente después del proceso de fabricación completo de la MCR ZnO+Si-NCs (depósito de óxido + T.T.) ya se presentan V_O , en la matriz ZnO, que conectan a los Si-NCs.

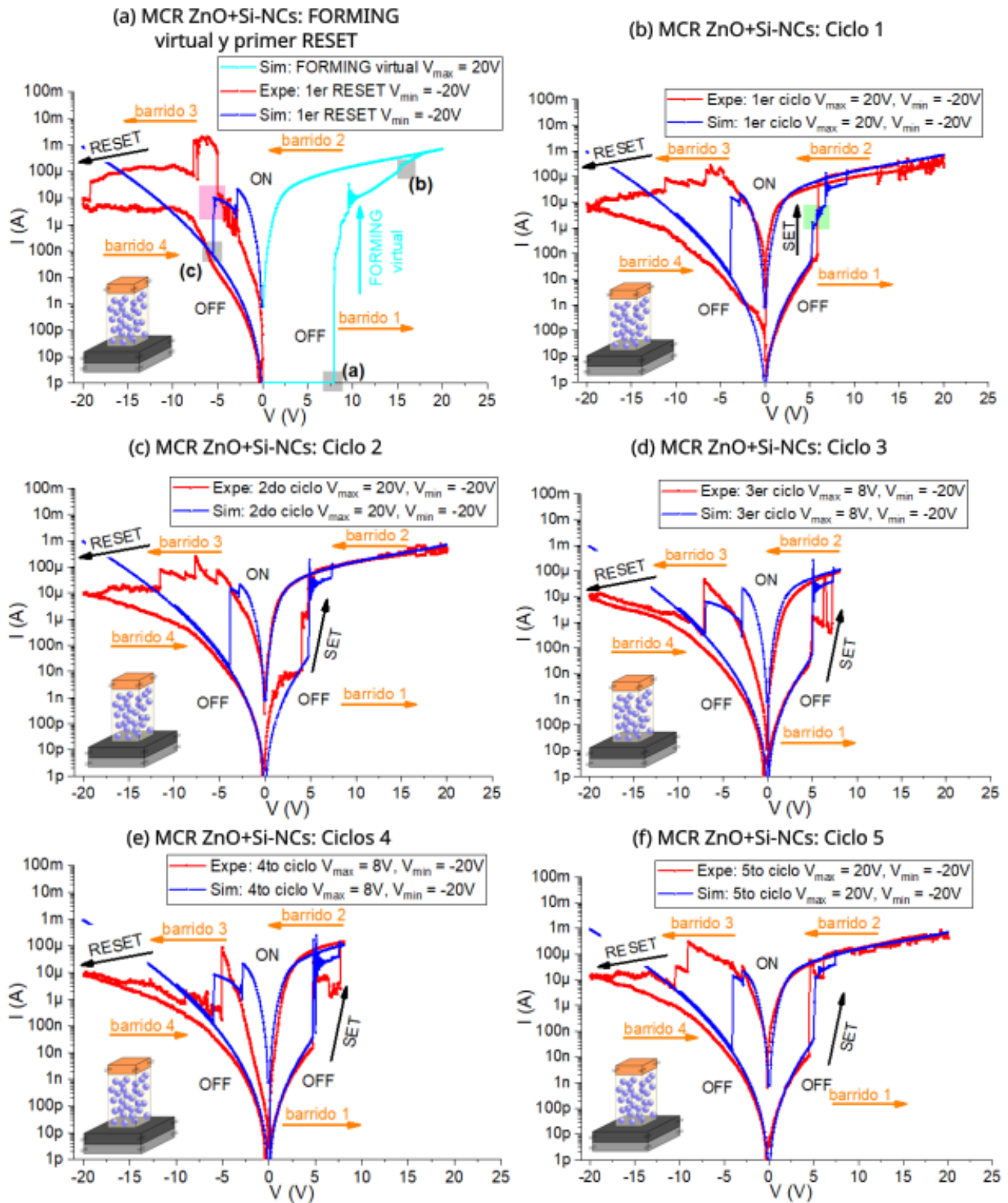


Figura 62: Experimento y simulación de $\log|I| - V$ para MCR ZnO+Si-NCs. En las simulaciones se supone un proceso de FORMING virtual a partir de un estado FRESCO sin V_0 . Los ciclos mostrados son: (a) FORMING virtual y primer RESET. Las zonas etiquetadas con (a), (b) y (c) corresponden a CV_0 que se enseñarán más adelante. (b)-(f) Primer al quinto ciclo de CR bipolar.

En la Figura 63(a) se muestran la CV_0 del estado OFF antes del FORMING virtual a $V = 7.9$ V donde solo se han generado una pocas V_0 . Ya con el dispositivo en el estado ON, una de las CV_0 después del FORMING es la mostrada en Figura 63(b). Se puede notar que los FCs son electro-formados de manera preferencial donde se tienen más Si-NCs a lo largo del eje z. Como se muestra en la última fila de la Tabla 6, el primer RESET simulado (Figura 62(a)) se obtiene a un $V_{RESET} = -5.5$ V con la CV_0 mostrada en la Figura 63(c). Antes de este primer proceso de RESET, se evidenció un escalón previo a un NRI con niveles de corriente similares a los del barrido 1 experimental (zona magenta en la Figura 62(a)).

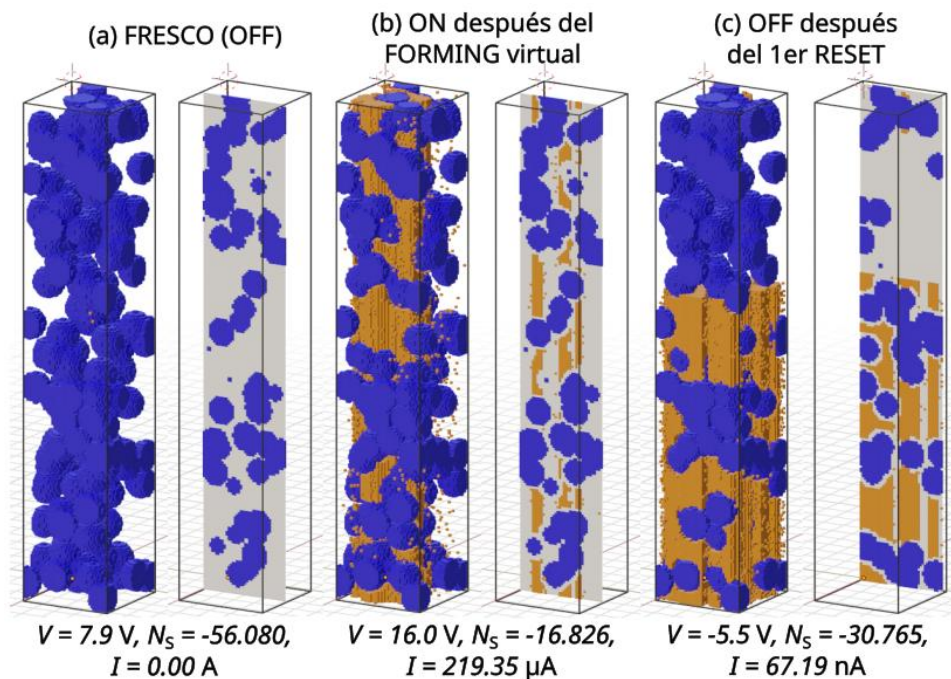


Figura 63: Simulación de las CV_0 en 3D de la MCR ZnO+Si-NCs. En esta simulación se supone un proceso de FORMING virtual a partir de un estado FRESCO sin V_0 , solo con los Si-NCS. Los sitios color naranja son V_0 y los azules son V_0 fijas que emulan los Si-NCs. Los estados mostrados son: (a) Estado FRESCO virtual antes del FORMING. (b) Estado LRS u ON después del FORMING. (c) Estado HRS u OFF después del 1er RESET.

Después, simulando un primer ciclo de CR bipolar (Figura 62(b)) se presenta el proceso de SET durante el barrido 1 con un NRI cercano al $V_{SET} = 5.9$ V experimental (zona verde en la Figura 62(b)). Durante el barrido 3 de este primer ciclo simulado se genera el RESET a $V_{RESET} = -3.9$ V. Esta simulación se diferencia del RESET experimental en la medida que no se obtienen escalones hasta el $V_{RESET} = V_{min} = -20.0$ V. Esto implica que con el modelo de desoxidación-oxidación usado en este trabajo no es posible simular este tipo de proceso RESET.

En las Figuras 62(c)-(f) se muestra el resultado de simulación de otros ciclos de CR bipolar. Como se puede apreciar, los resultados de simulación para el V_{SET} se ajusta de forma correcta con lo obtenido experimentalmente debido a que al momento de determinar las variables semi-empíricas del modelo propuesto (valores en negrilla de la Tabla 5), el V_{SET} fue uno de los parámetros con los que se ajustaron las simulaciones a los resultados experimentales. Por otra parte, algunos fenómenos relacionados con niveles resistivos intermedios (NRI) se presentaron tanto a nivel experimental como simulado. Por lo que, se analizarán algunos detalles observados en la simulación de los ciclos de CR bipolar para la MCR ZnO+Si-NCs.

En la Figura 64(a) se exhibe el experimento y simulación $\log |I| - V$ del primer proceso de RESET, mientras que en la Figuras 64(b)-(d) se muestran las CV_O correspondientes a las zonas etiquetadas como (b), (c) y (d). En la simulación de CV_O (b) se observan FCs gruesos generados preferencialmente a través de los Si-NCs. Continuando con el barrido de voltaje a $V = -2.9$ V, en la Figura 64(c), se da un pequeño proceso de RESET donde se presenta una región de agotamiento de V_O cerca al electrodo superior. Siguiendo con el barrido hasta antes del RESET simulado, a $V = -5.4$ V (Figura 64(d)), la CV_O no sufre un cambio significativo indicando que desde -2.9 V a -5.4 V la resistividad del óxido ZnO+Si-NCs no cambia. Este resultado de simulación es importante ya que sugiere que los escalones observados experimentalmente

en las gráficas $\log |I| - V$ durante el proceso de RESET (Figuras 62(b), (c) y (f)) corresponden a diferentes tamaños estables de la región de agotamiento de V_0 .

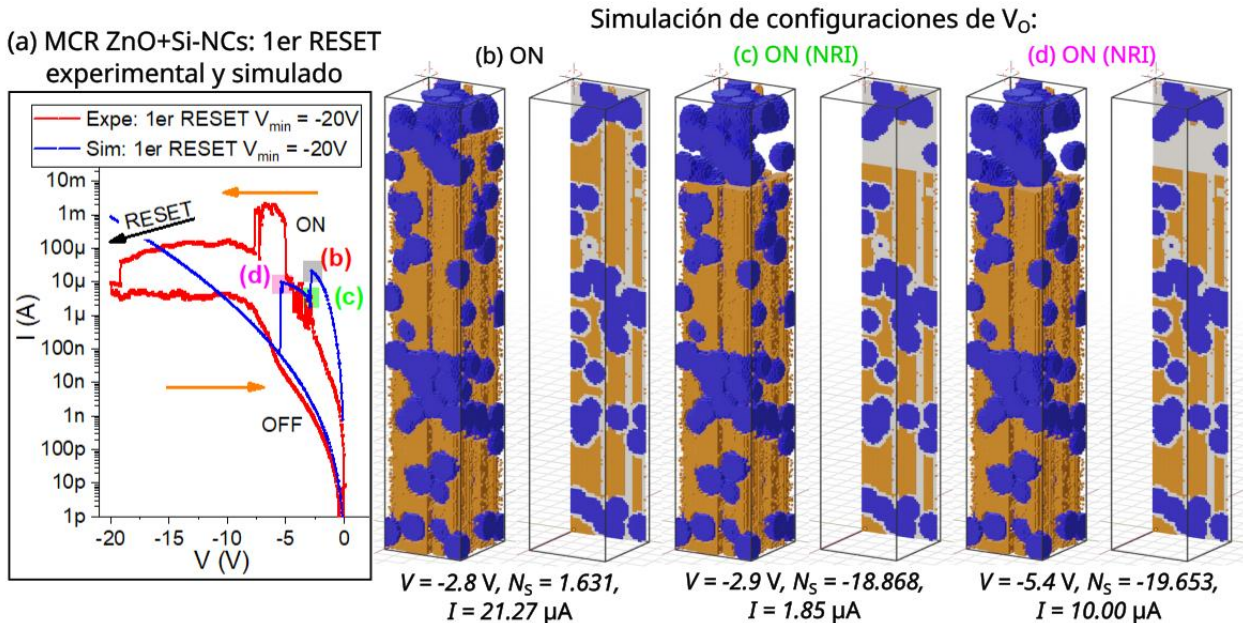


Figura 64: (a) Gráficas $\log |I| - V$ experimentales y simuladas del primer RESET para la MCR ZnO+Si-NCs. Las zonas etiquetadas con (b), (c) y (d) corresponden a las CV_0 mostradas al lado derecho. (b) CV_0 del estado ON antes de un NRI cercano al nivel de corriente experimental. (c) CV_0 durante el estado NRI con el mismo nivel de corriente experimental. (d) CV_0 durante el mismo estado NRI antes del primer RESET.

La Figura 65(a) muestra la gráfica $\log |I| - V$ simulada durante el proceso de SET del primer ciclo donde se obtuvo un NRI con comportamiento similar al obtenido durante el SET del segundo ciclo experimental. Mientras que, en la Figura 65(b)-(d) se presenta la simulación antes, durante y después del NRI, respectivamente. Tal como se aprecia en la Figura 65(c), el NRI se debe a una sola cadena de V_0 o FC, mientras que, en el estado ON completo de la CV_0 mostrada en la Figura 65(d) se tienen FCs más gruesos a través de los Si-NCs. Teniendo en cuenta que este tipo de NRI se da por una sola cadena de V_0 , este es un caso poco probable que no se produce en las demás

simulaciones de los procesos de SET. Dado que el único plano que evidencia el FC completo durante el estado de NRI es el mostrado en la Figura 65(c) (ovalo línea discontinua amarilla), la simulación en 3D se justifica ya que, una tercera dimensión permite considerar más planos 2D a la vez y, por lo tanto, aumenta la posibilidad de simular más fenómenos experimentales.

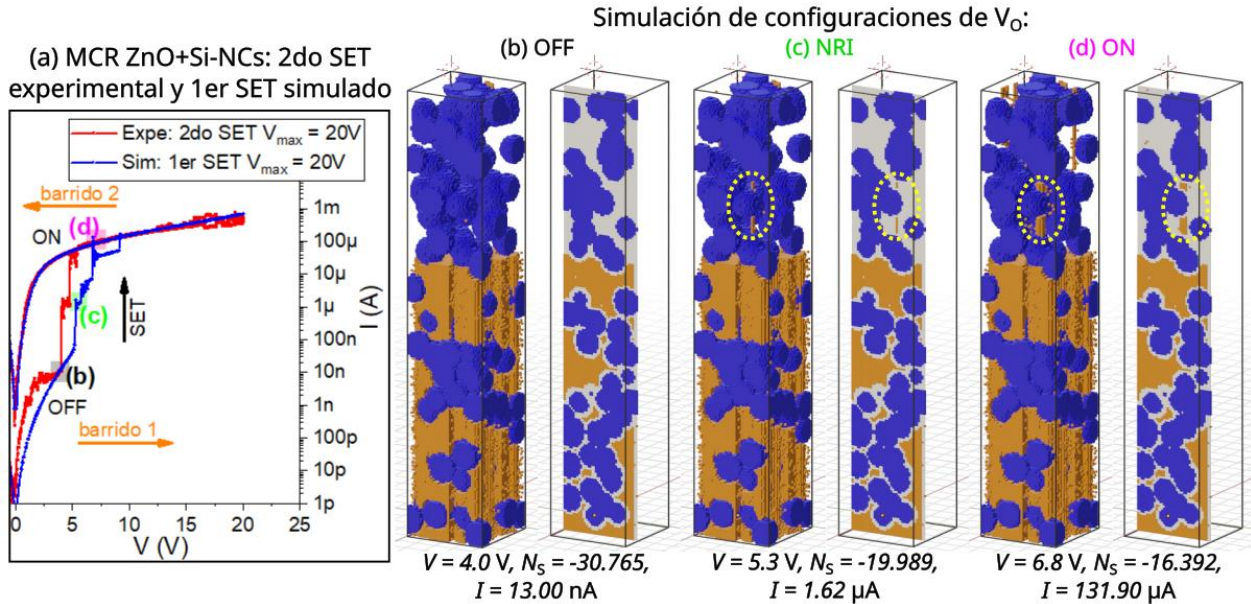


Figura 65: (a) Gráfica $\log |I| - V$ experimental del SET durante el segundo ciclo de CR bipolar y gráfica $\log |I| - V$ simulada del SET durante el primer ciclo para la MCR ZnO+Si-NCs. Las zonas etiquetadas con (b), (c) y (d) corresponden a las CV_O mostradas al lado derecho. (b) CV_O de un estado OFF cercano al nivel de corriente experimental. (c) CV_O durante un estado NRI antes del estado ON. (d) CV_O durante el estado ON después del proceso de SET.

Como se especifica en la Tabla 5, para la simulación de la MCR ZnO+Si-NCs, se supuso una mayor energía para arrastrar los O_{ion} desde la interfaz ZnO|Si-NC ($E_{OeInt} = 4.5 eV$) respecto a la necesaria desde la matriz de ZnO ($E_{OeMat} = 1.0 eV$). Como resultado de estas diferentes energías, durante los procesos de SET simulados se presentaron algunos NRI cercanos al estado ON. Uno de estos casos es el mostrado en la curva azul oscuro de la Figura 66(a), durante el barrido 1, de donde se extrajeron las CV_O mostradas en las Figuras 66(b)-(d). Durante el NRI de la Figura 66(c), se observan algunas V_O

que posteriormente formarán FCs completos para el estado ON, como lo evidencia uno de los planos de la CV_0 de la Figura 66(c).

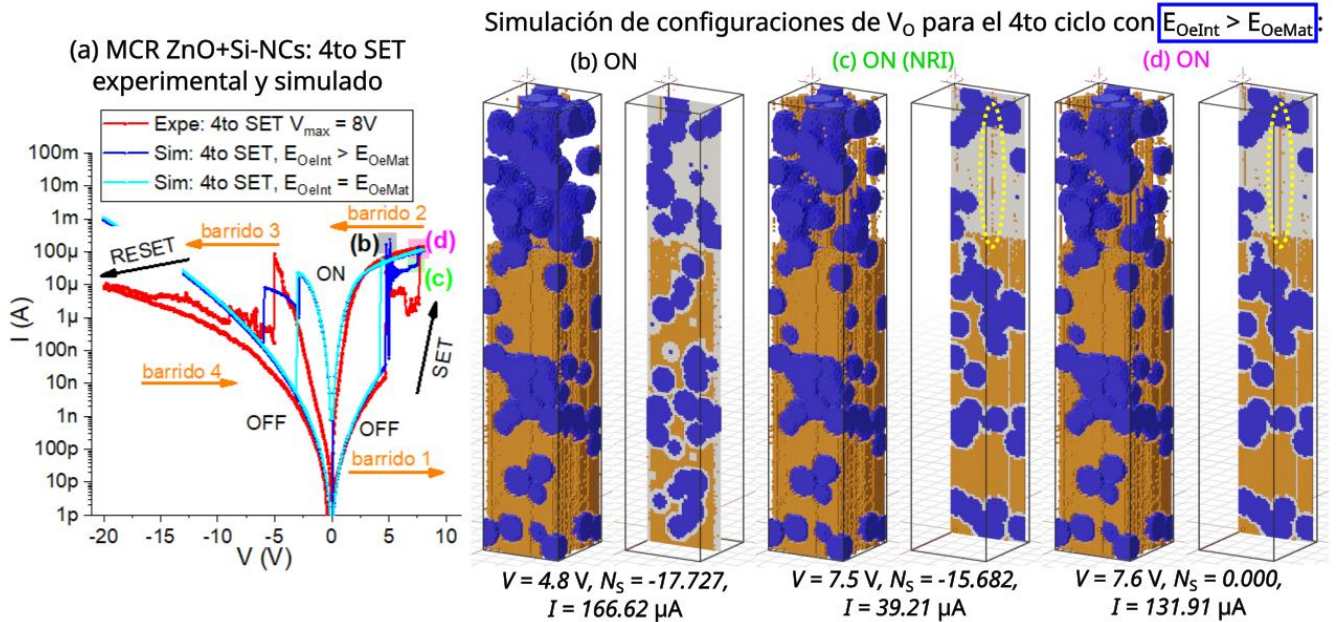


Figura 66: (a) Gráficas $\log |I| - V$ experimentales y simuladas del cuarto ciclo de CR bipolar para la MCR ZnO+Si-NCs. Las zonas etiquetadas con (b), (c) y (d) corresponden a las CV_0 mostradas al lado derecho. También se agrega la simulación del comportamiento $\log |I| - V$ si se supone $E_{OeInt} = E_{OeMat}$. (b) CV_0 del estado ON antes después del SET y antes de un NRI cercano al estado ON. (c) CV_0 durante el NRI antes del estado ON. (d) CV_0 durante el estado ON.

Para fines de comparación, en las gráficas $\log |I| - V$ de la Figura 66(a) también se añadió el resultado de simular la CR bipolar con la misma energía de equilibrio de los O_{ion} tanto en la interfaz ZnO|Si-NC como en la matriz de ZnO, esto es $E_{OeInt} = E_{OeMat} = 1.0$ eV (curva azul cian en la Figura 66(a)). Bajo esta condición, no se presentan los NRI durante los procesos de SET (barrido 1) y RESET (barrido 3) que se pueden apreciar en el gráfico $\log |I| - V$ experimental (curva roja en la Figura 66(a)). Esto indica que al impedir que más V_0 se generen o recombinen en la interfaz ZnO|Si-NC, asumiendo que $E_{OeInt} > E_{OeMat}$, se propicia que los cambios entre estados ON y OFF se puedan dar a través de NRI como se presenta en las gráficas $\log |I| - V$

experimentales. Es importante señalar que la simulación de NRI durante el proceso de SET no pretende emular el bloqueo de Coulomb ya que ni el modelo kMC de desoxidación-oxidación ni el de transporte de carga propuestos tienen en cuenta los detalles del transporte de electrones a través de Si-NCs y su interacción con la carga inducida en estas nanoestructuras. Así, solo se puede suponer que, para los escalones de corriente experimental, además del bloqueo de Coulomb, es posible que adicional a otros fenómenos, también contribuya una mayor energía de equilibrio de los O_{ion} en la interfaz de ZnO|Si-NC. Esto también puede explicar porque durante los procesos de SET experimental de las MCR SiO₂/Si-NCs no se den escalones de corriente o NRI (curvas rojas en la Figura 27(b) y Figura 31(b)) ya que se trata del mismo silicio que puede ser desoxidado u oxidado con la misma energía tanto en la matriz del SiO₂ como en la interfaz Si|SiO₂.

La Figura 67(a) muestra las gráficas $\log |I| - V$ experimentales y simuladas del tercer y cuarto ciclo para explicar la disminución de la ventana de corriente a voltajes negativos cuando el barrido 1 se realiza hasta $V_{max} = 8.0$ V. Al analizar la CV_O del tercer ciclo a $V_{max} = 8.0$ V (Figura 67(b)) se observan menos FCs completos comparado a cuando el barrido alcanza un $V_{max} = 20.0$ V del quinto ciclo (Figura 67(d)). Esta menor cantidad de FCs a $V_{max} = 8.0$ V produce que a un $V = -3.6$ V durante el barrido 3 (Figura 67(c)) se presente un NRI y por lo tanto una ventana de corriente pequeña de $I_{ON}/I_{OFF} = 2 \times 10^2$ a voltajes negativos. Por otra parte, como el quinto ciclo se realiza hasta $V_{max} = 20.0$ V, la CV_O posee FCs más gruesos (Figura 67(d)). Por lo tanto, durante el barrido 3 del quinto ciclo, el estado ON sigue conservando algunos FCs gruesos como lo muestra la Figura 67(e). Por esto, para el quinto ciclo se tiene una I_{ON} más alta a voltajes negativos y por lo tanto una mayor ventana de corriente.

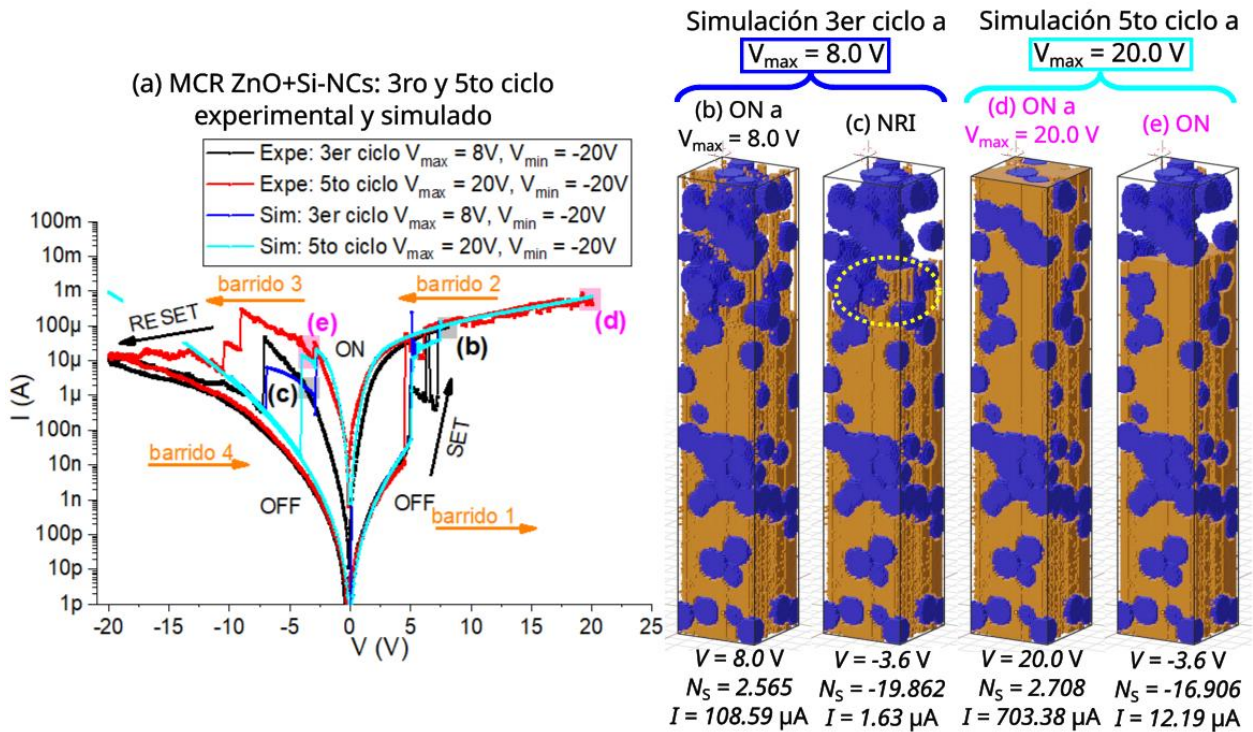


Figura 67: (a) Gráficas $\log |I| - V$ experimentales y simuladas del tercer y quinto ciclo de CR bipolar para la MCR ZnO+Si-NCs. Las zonas etiquetadas con (b), (c), (d) y (e) corresponden a las CV_o mostradas al lado derecho. (b) CV_o durante el estado ON a $V_{max} = 8.0 V$ del tercer ciclo. (c) CV_o durante un NRI a $V_{NRI} = -3.6 V$ ($I_{ON}/I_{OFF} = 2 \times 10^2$) del tercer ciclo. (d) CV_o durante el estado ON a $V_{max} = 20.0 V$ del quinto ciclo. (e) CV_o durante el estado ON a $V = -3.6 V$ ($I_{ON}/I_{OFF} = 1 \times 10^3$) del quinto ciclo.

5.5. Comparación entre las estructuras analizadas

Con el objetivo de comparar los resultados obtenidos para las MCR analizadas, es decir la MCR SiO₂/Si-NCs, MCR ZnO y MCR ZnO+Si-NCs, en esta sección se comparan tanto sus resultados experimentales como simulados.

Inicialmente, el estado FRESCO de las MCR con multicapas SiO₂/Si-NCs los niveles de corriente son menores a las de su estado OFF, haciendo necesario realizar un proceso de FORMING a un voltaje mayor al necesario

para el proceso de SET. Para la MCR con solo ZnO, no es necesario realizar un proceso de FORMING debido a las V_0 iniciales generadas durante el tratamiento térmico. Por otra parte, el estado FRESCO de la MCR ZnO+Si-NCs tiene niveles de corriente del estado ON, necesitando un primer barrido de voltaje negativo para realizar el proceso de RESET.

En la Figura 68 se presentan los mejores resultados experimentales y simulados $I - F^H$ de los 3 tipos de MCR analizadas, todos dispositivos con un área $A = 1 \text{ mm}^2$. El campo eléctrico homogéneo (F^H), como se mencionó en la Sección 3.1, es calculado con el cociente entre la diferencia de potencial aplicado y el espesor del óxido.

La condición para el realizar el SET de la MCR con multicapas $\text{SiO}_2/\text{Si-NCs}$ fue bajo polarización inversa (voltaje negativo aplicado al ITO respecto del sustrato de Si) mientras que el RESET se obtuvo bajo polarización directa (voltaje positivo). Esto indica que, para esta estructura, los O_{ion} se acumulan en la interfaz oxido-sustrato (cuando el campo eléctrico apunta hacia el contacto superior). Para las MCR ZnO y ZnO+Si-NCs, se presentan el proceso SET durante la polarización directa y el RESET durante la polarización inversa evidenciando que los O_{ion} se acumulan en la interfaz ITO-oxido (cuando el campo eléctrico apunta hacia el contacto inferior). Como consecuencia de estas condiciones experimentales, en las simulaciones de las CV_0 mostradas en las Figura 68(c) de la MCR $3x(\text{SiO}_2/\text{Si-NCs})$ los FCs se acortan cerca al sustrato Si-p. Por otra parte, en las CV_0 de las MCR ZnO y ZnO+Si-NCs (Figura 68(d) y (e)) los FCs son interrumpidos en las cercanías del electrodo superior de ITO.

Como se muestra en la Figura 68(a), a diferencia del proceso RESET abrupto de la MCR con multicapas $\text{SiO}_2/\text{Si-NCs}$, para las MCR basadas en el ZnO este cambio de estado es gradual, con escalones de NRI cuando en la matriz de ZnO se incluyen Si-NCs.

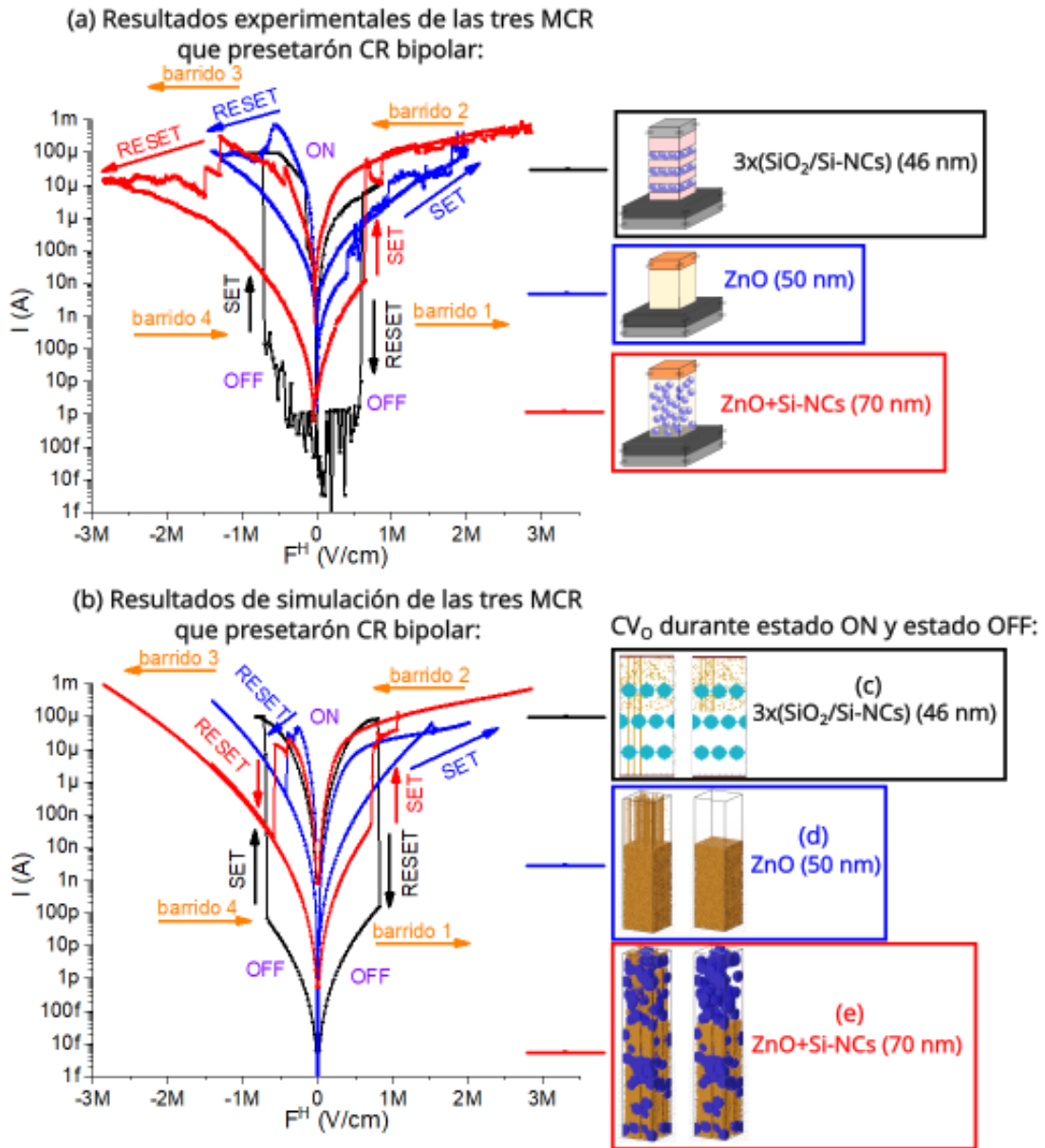


Figura 68: Comparación de la CR bipolar, tanto experimental como simulada, de las tres estructuras analizadas: (a) Los mejores ciclos experimentales $\log|I| - V$ de CR bipolar (mayores relaciones I_{ON}/I_{OFF}) de cada estructura. (b) Simulaciones de los ciclos presentados en (a). (c) CV₀ durante el estado ON y OFF de la MCR 3x(SiO₂/Si-NCs). (d) CV₀ durante el estado ON y OFF de la MCR ZnO. (e) CV₀ durante el estado ON y OFF de la MCR ZnO+Si-NCs.

Los dispositivos con mejores características son las MCR 3x(SiO₂/Si-NCs) ya que presentan una mayor ventana de corriente. Una explicación a esto se encuentra en la simulación de las CV₀ mostradas en las Figura 68(c)-(e) para las tres estructuras; en estas se observa que los FCs de la MCR 3x(SiO₂/Si-NCs) son pocos y delgados permitiendo así la fácil recombinación y generación preferencial de las V₀ que componen los FCs.

En la Tabla 7, se resumen las características de las tres MCR.

Tabla 7: Propiedades de las MCR con más altas ventanas de corriente I_{ON}/I_{OFF} para cada una de las estructuras simuladas en esta investigación.

	Característica	3x(SiO ₂ /Si-NCs)	ZnO	ZnO+Si-NCs
Resultados experimentales	Espesor del óxido	46 nm	50 nm	70 nm
	Condición para el SET	Acumulación	Inversión	Inversión
	V_{SET}	-(3.3) V	$V_{max} = 10.0$ V	4.5 V
	F_{SET}^H	-(0.72) MV/cm	2.00 MV/cm	0.65 MV/cm
	Condición para el RESET	Inversión	Acumulación	Acumulación
	V_{RESET}	-(-2.7) V	$V_{min} = -7.0$ V	$V_{min} = -20.0$ V
	F_{RESET}^H	-(-0.59) MV/cm	-1.40 MV/cm	-2.85 MV/cm
	Ventana de corriente I_{ON}/I_{OFF}	$\sim 10^7$	$\sim 10^2$	$\sim 10^4$
Resultados de simulación	V_{SET}	-(3.2) V	7.2 V	5.2 V
	F_{SET}^H	-(0.70) MV/cm	1.44 MV/cm	0.74 MV/cm
	V_{RESET}	-(-3.8) V	-2.1 V	-4.1 V
	F_{RESET}^H	-(-0.83) MV/cm	-0.42 MV/cm	-0.58 MV/cm
	Ventana de corriente I_{ON}/I_{OFF}	$\sim 10^7$	$\sim 10^3$	$\sim 10^4$

6. Conclusiones

Respecto a las condiciones de fabricación, el ZnO depositado por RF sputtering requiere tratamientos térmicos para garantizar la estructura cristalina wurtzita. Adicionalmente, cuando el ZnO es usado como película activa de dispositivos con conmutación resistiva (CR), es recomendable evitar tratamientos térmicos largos para reducir la cantidad de vacancias de oxígeno (V_o) que puedan afectar las propiedades dieléctricas de este material. Así, según los resultados obtenidos, un tratamiento térmico post-depósito a 1000 °C durante 5 min es conveniente para conseguir memorias de conmutación resistiva (MCR) compuestas tanto por ZnO, como por nanocristales de silicio (Si-NCs) embebidos en ZnO. Por otra parte, cuando se trata de memorias basadas en subóxidos de silicio (SiO_x) el tratamiento térmico requerido es más largo y a una temperatura mayor. Por ejemplo, para multicapas $SiO_2/Si-NCs$, un tratamiento de 1100 °C durante 2 h es el necesario para garantizar la formación de Si-NCs.

El proceso del SET de la MCR ZnO+Si-NCs presenta escalones de corriente constante antes de alcanzar el nivel de corriente del estado ON. Este fenómeno, asociado al bloqueo de Coulomb, puede ser utilizado para estimar el tamaño y distancia entre Si-NCs distribuidos de manera aleatoria en la matriz de ZnO complementado por el método de Monte Carlo propuesto en la Sección 4.4.

A diferencia de la mayoría de los procesos de RESET reportados en otros trabajos, las MCR basadas en multicapas $SiO_2/Si-NCs$ cambian al estado OFF durante la disminución del voltaje (barrido 4 del ciclo de CR bipolar). Para explicar este fenómeno, la simulación en 2D de la MCR $1x(SiO_2/Si-NCs)$ plantea que esto ocurre debido a que cuando aumenta el voltaje (barrido 3), la velocidad de los iones de oxígeno (O_{ion}) incrementa tan rápido que impide un

proceso de recombinación exitosa con las V_O que forman los filamentos conductivos (FCs). Ahora, cuando disminuye el voltaje (barrido 4), la velocidad de los O_{ion} disminuye hasta un valor tal que le es posible, a la MCR simulada, recombinar gran parte de las V_O y pasar al estado OFF.

Si se comparan las simulaciones en 2D de las CV_O en estado ON entre la MCR 1x(SiO_2/Si -NCs) y la MCR 3x(SiO_2/Si -NCs), para esta última los FCs son más delgados. De esto se infiere que las 3 bicapas evitan la sobre saturación de V_O y por lo tanto pueden mejorar la durabilidad de las MCR con SiO_2/Si -NCs.

De las simulaciones en 3D para la MCR ZnO se interpreta que un voltaje máximo de 12 V, durante el SET, genera una cantidad significativa de FCs que impiden el proceso de RESET cuando la MCR intenta cambiar al estado OFF. Por lo tanto, desde el punto de vista del modelo desoxidación-oxidación, el rompimiento dieléctrico irreversible se puede interpretar como el electroformado de muchos FCs que posteriormente no pueden ser acortados durante el proceso de RESET.

Por último, es necesario señalar que las simulaciones conseguidas no lograron emular con precisión los procesos de RESET. Esta discordancia puede deberse a tres factores: (1) El modelo propuesto no tiene en cuenta el transporte de carga a través de ramificaciones de los FCs. (2) El estudio de la CR en óxidos con nanocristales embebidos llega a ser complejo ya que, por el tipo de fabricación empleado, RF sputtering, no es posible controlar con precisión la posición de estas nanoestructuras. (3) El actual modelo necesita ser complementado por otros efectos termodinámicos.

Apéndice A: Proceso de fabricación de dispositivos MOS basados en ZnO

Limpieza de sustratos de silicio (CIMAV Monterrey)

- 1) Baño ultrasónico en acetona durante 10 min.
- 2) Baño ultrasónico en etanol durante 10 min.
- 3) Baño ultrasónico en agua desionizada (DI) durante 10 min.
- 4) Eliminación de óxido nativo en solución de ácido fluorhídrico (HF) al 10% durante 5 min.
- 5) Enjuague en DI.
- 6) Secado en flujo de nitrógeno.

Depósito de óxidos (CIMAV Monterrey)

- 1) Pre-sputtering de 5 min de los blancos de Si y ZnO.
- 2) Depósito de óxidos por RF sputtering con las siguientes condiciones:

Tabla 8: Condiciones de depósitos por RF sputtering para todas las muestras basadas en ZnO

Muestra	Flujo de Ar	Temp. sustrato	Presión de trabajo	Potencia RF del blanco de Si	Potencia RF del blanco de ZnO	Tiempo	Espesor total
ZnO	50 sccm	500 °C	2×10^{-3} Torr	-	30 W	25 min	50 nm
$V_{Si}/V_{ZnO} = 0.75$				45 W		20 min	70 nm
$V_{Si}/V_{ZnO} = 1.00$				55 W			80 nm
$V_{Si}/V_{ZnO} = 1.25$				65 W			90 nm

Tratamiento térmico de óxidos

- 1) Enjuague de muestras en DI.
- 2) Baño ultrasónico en acetona durante 10 minutos.

- 3) Enjuague de muestras en DI.
- 4) Secado en centrifuga.
- 5) Dos tratamientos térmicos en horno tubular para todas las muestras:

Tabla 9: Tratamiento térmico para todas las muestras basadas en ZnO

Flujo de nitrógeno	Temperatura	Tiempo
500 sccm	1000 °C	5 min
		2 horas

Depósito de contacto posterior de aluminio

- 1) Eliminación de óxido nativo en parte posterior del sustrato Si-p con DI:HF 7:1.
- 2) Enjuague de muestras en DI.
- 3) Secado en centrifuga.
- 4) Depósito de 700 nm de Al en la parte posterior de todos los sustratos por medio de EBPVD.
- 5) Aleación del contacto de Al/Si-p por medio de tratamiento térmico por medio de Forming gas (300 sccm N₂ + 200 sccm H₂). Temperatura de 460 °C durante 20 min.

Depósito de contacto superior de ITO

- 1) Enjuague de muestras en DI.
- 2) Baño ultrasónico en acetona durante 10 minutos.
- 3) Enjuague de muestras en DI.
- 4) Secado en centrifuga.
- 5) Pre-sputtering de 5 min del blanco de ITO.
- 6) Depósito del contacto de ITO por RF sputtering con las siguientes condiciones:

Tabla 10: Condiciones del depósito del contacto de ITO por RF sputtering

Flujo de Ar	Temp. sustrato	Presión de trabajo	Potencia RF del ITO	Tiempo	Espesor total
9 sccm	270 °C	6×10^{-3} Torr	150 W	20 min	100 nm

Litografía de patrones de dispositivos

- 1) Aplicación en spinner de fotoresina positiva Ma-p 1215 la parte posterior para proteger el Al: 4000 rpm, 12 s de subida, 30 s estable, 10 s de bajada.
- 2) Pre-bake de la fotoresina en horno 100 °C durante 5 min.
- 3) Aplicación en spinner de resina positiva Az 1512 en la parte superior (ITO): 4000 rpm, 6 s de subida, 30 s estable, 6 s de bajada.
- 4) Pre-bake en parilla a 95 °C durante 1 min.
- 5) Exposición UV con mascarilla de 2 pulgadas y patrón de dispositivos de 1 mm².
- 6) Revelado en solución 726 MIF:
 - a. 9 s en 726 MIF + 10 s DI + 10 s DI.
 - b. 9 s en 726 MIF + 10 s DI + 10 s DI.
 - c. Secado en flujo laminar.
- 7) Verificación de grabado correcto de la fotoresina Az 1525 en el microscopio.
- 8) Post-bake en horno 100 °C de la fotoresina durante 8 min.

Grabado selectivo para generación de dispositivos MOS

- 1) Grabado de ITO/óxido, de cada muestra por separado, en 15 ml en HF buffer 4:1 durante 5 min.
- 2) Enjuague en DI de cada muestra por separado.
- 3) Repetición de los pasos 1) y 2).
- 4) Secado en centrifuga.

- 5) Verificación de grabado correcto de ITO/óxido en el microscopio.
- 6) Cambio de los 15 ml de HF buffer 4:1 para la siguiente muestra ya que la solución se satura.
- 7) Grabado de fotoresina en acetona durante 10 min en baño ultrasónico.
- 8) Enjuague en DI.
- 9) Secado en centrifuga.

Apéndice B: Intentos de emulación del primer RESET de la MCR ZnO+Si-NCs

Como se mencionó en el análisis de la MCR ZnO+Si-NCs, este dispositivo inicia su estado FRESCO desde ON, necesitando para su simulación, suponer cierto número inicial de V_O que conformen FCs. A continuación, se analizan cuatro simulaciones con diferentes CV_O iniciales, etiquetadas como C1, C2, C3 y C4, mostradas en la Tabla 6, para intentar emular los resultados experimentales del primer RESET y primer ciclo de CR bipolar.

La gráfica $\log |I| - V$ de la simulación resultante del estado FRESCO C1, con 110000 V_O ubicadas aleatoriamente, es la mostrada en la Figura 69(a). Las zonas etiquetadas con (b), (c) y (d) corresponden a las CV_O mostradas en las Figuras 69(b)-(c), respectivamente.

Como se observa en el primer barrido a voltajes negativos para el estado FRESCO C1 (azul cian en la Figura 69(a)), los niveles de corriente simulados corresponden a un estado inicial OFF. Esto se debe a que la CV_O inicial, presentada en la Figura 69(b), no es suficiente para formar FCs completos. Es importante señalar que, en este caso, simular el estado FRESCO C1 como OFF puede ser erróneo ya que la ecuación (34) para el cálculo del estado conductivo G_{ij} , es insuficiente al solo tener en cuenta las V_O de cada columna (i, j) de forma individual.

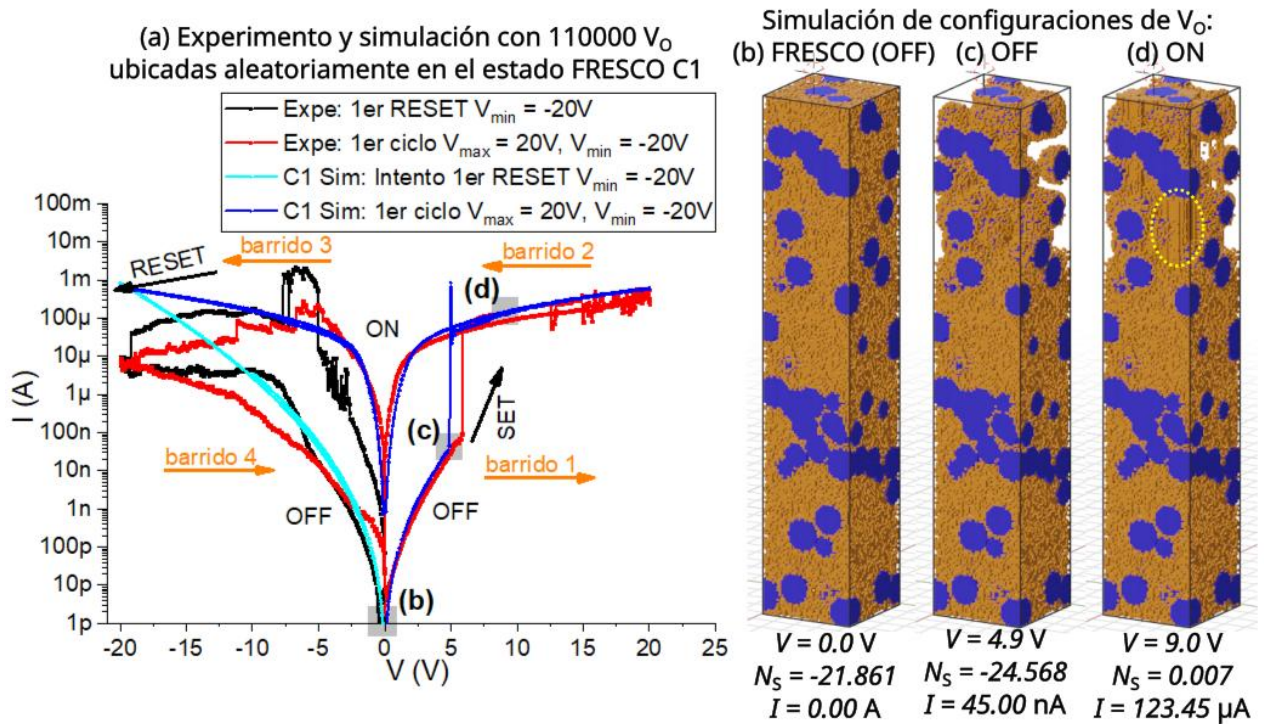


Figura 69: (a) Gráficas $\log |I| - V$ experimentales y simuladas partiendo del estado FRESCO C1 para la MCR ZnO+Si-NCs. Las gráficas comprenden el primer RESET y primer ciclo completo de CR bipolar. Las zonas etiquetadas con (b), (c) y (d) corresponden a las CV_O mostradas al lado derecho. Los sitios color naranja son V_O y los azules son V_O fijas que emulan los Si-NCs. (b) CV_O del estado FRESCO C1 con 110000 V_O iniciales. (c) CV_O del estado OFF antes del SET del primer ciclo. (d) CV_O del estado ON después del SET del primer ciclo.

En cuanto al ciclo de CR bipolar completo (curva azul oscuro en la Figura 69(a)) se tiene un V_{SET} simulado (5.0 V) menor al experimental ($V_{SET} = 5.9$ V) debido a que las 110000 V_O no fueron recombinadas previamente en el primer proceso de RESET. Al revisar la CV_O del estado OFF antes del primer SET (Figura 69(c)), se observa una región de agotamiento de V_O cerca al electrodo superior (ITO) con otras en el contorno de los Si-NCs. La presencia de estas V_O en la interfaz ZnO|Si-NC se debe a que en este modelo se estimó, semi-empíricamente, que la energía necesaria para mover un O_{ion} desde la interfaz ZnO|Si-NC ($E_{Oelnt} = 4.5$ eV) es mayor a la necesaria desde la matriz de ZnO

($E_{OeMat} = 1.0$ eV). Por otra parte, la CV_0 después SET (Figura 69(d)) no pudo ser recombinada durante la simulación posterior de los barridos 3 y 4.

Al incrementar la cantidad de V_0 aleatorias en el estado FRESCO a 115,000, la probabilidad de que la simulación de la MCR ZnO+Si-NCs inicie desde un estado ON aumenta, como se observa en tres simulaciones reportadas en la Tabla 6 (simulaciones 4 a 6). El producto de una de estas simulaciones, con 115000 V_0 iniciales, es presentado en la Figura 70 y etiquetado como C2 en la Tabla 6.

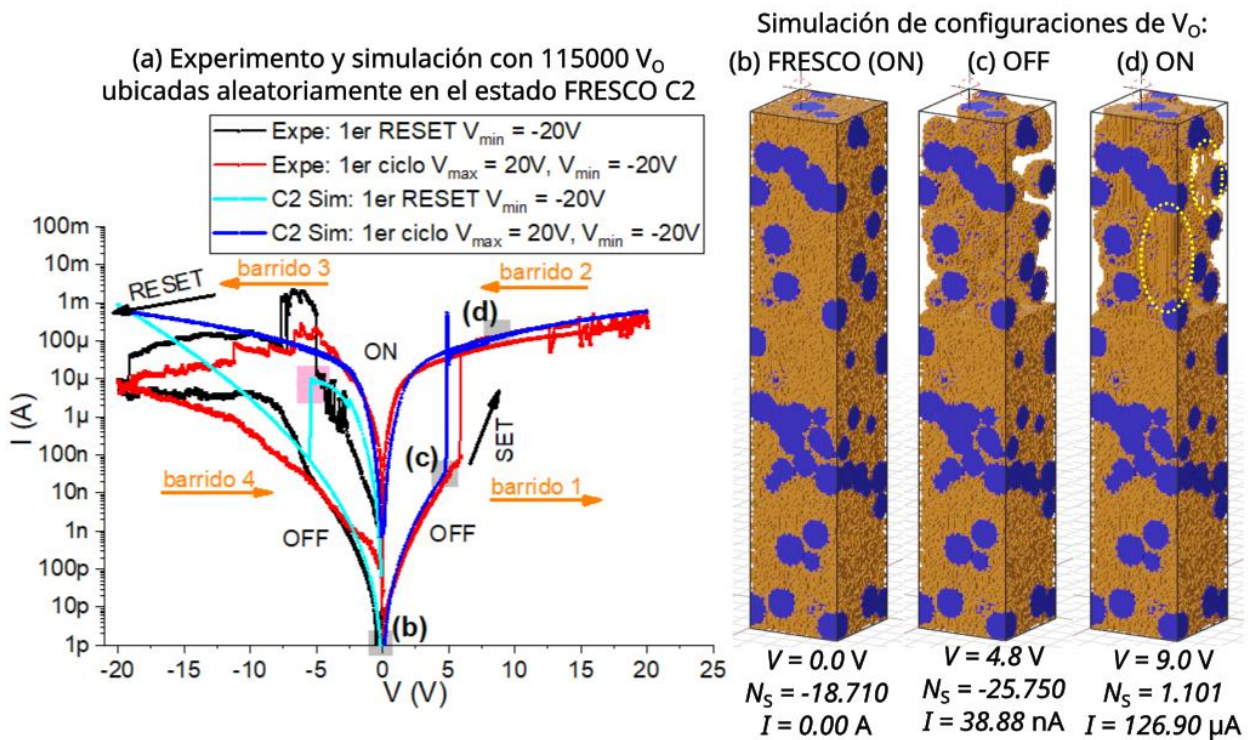


Figura 70: (a) Gráficas $\log |I| - V$ experimentales y simuladas partiendo del estado FRESCO C2 para la MCR ZnO+Si-NCs. Las gráficas comprenden el primer RESET y primer ciclo completo de CR bipolar. Las zonas etiquetadas con (b), (c) y (d) corresponden a las CV_0 mostradas al lado derecho. (b) CV_0 del estado FRESCO C2 con 115000 V_0 iniciales. (c) CV_0 del estado OFF antes del SET del primer ciclo. (d) CV_0 del estado ON después del SET del primer ciclo.

A diferencia del estado FRESCO C1, para la simulación debida al estado FRESCO C2 (Figura 70(b)) se observa en la curva azul cian de la Figura 70(a) que la MCR inicia desde un estado ON. De hecho, si se comparan los niveles

de corriente con los alcanzados por el estado ON del primer ciclo experimental (curva roja de la Figura 70(a)) el estado FRESCO es un NRI. De hecho, podemos observar que los niveles de corriente antes del $V_{RESET} = -5.5$ V simulado se asemejan a los experimentales durante este mismo barrido (zona magenta en la Figura 70(a)).

La simulación del primer ciclo completo de CR bipolar (curva azul oscuro de la Figura 70(a)) arroja un $V_{SET} = 4.9$ V mientras que en el experimento (curva roja de la Figura 70(a)) este valor es de $V_{SET} = 5.9$ V. Este menor V_{SET} simulado se debe a que muchas de las V_O no alcanzan a ser recombinadas durante el primer RESET simulado y por lo tanto habilitan un cambio de OFF a ON a un voltaje menor al experimental. Al igual que el estado FRESCO C1, el estado ON (Figura 70(d)) conseguido durante la simulación del barrido 1 del primer ciclo no logra regresar al estado OFF durante el barrido 3 (curva azul oscuro de la Figura 70(a)) por las 115000 V_O que se está suponiendo desde el estado FRESCO C2.

Ante tales escenarios, otras configuraciones que se intentaron para emular el primer RESET y el primer ciclo de CR bipolar experimental de la MCR ZnO+Si-NCs fueron con V_O en el contorno de los Si-NCs. Es bien sabido que durante la formación de Si-NCs, se forman defectos en su superficie, tales como las V_O . Una de estas simulaciones es la C3 (simulación 14 en la Tabla 6) con otras 15000 V_O ubicadas aleatoriamente. El resultado de esta simulación es el presentado en la Figura 71.

Como se muestra en la curva azul cian de la Figura 71(a), desde el estado FRESCO la MCR está en estado OFF y por lo tanto con la CV_O inicial C3 (Figura 71(b)) no es posible simular el primer RESET experimental. En lo que respecta a la simulación del primer ciclo completo de CR bipolar, se obtiene un $V_{SET} = 3.7$ V (barrido 1 de la curva azul oscuro en la Figura 71(a)); valor que es menor al $V_{SET} = 5.9$ V experimental debido a que las V_O presentes en el contorno de los Si-NCs (Figura 71(c)) no se logran recombinar. De la

misma manera que con los estados FRESCOS C1 y C2, para este caso la C_{V_0} inicial impide el proceso de RESET durante el barrido 3 de la simulación del primer ciclo.

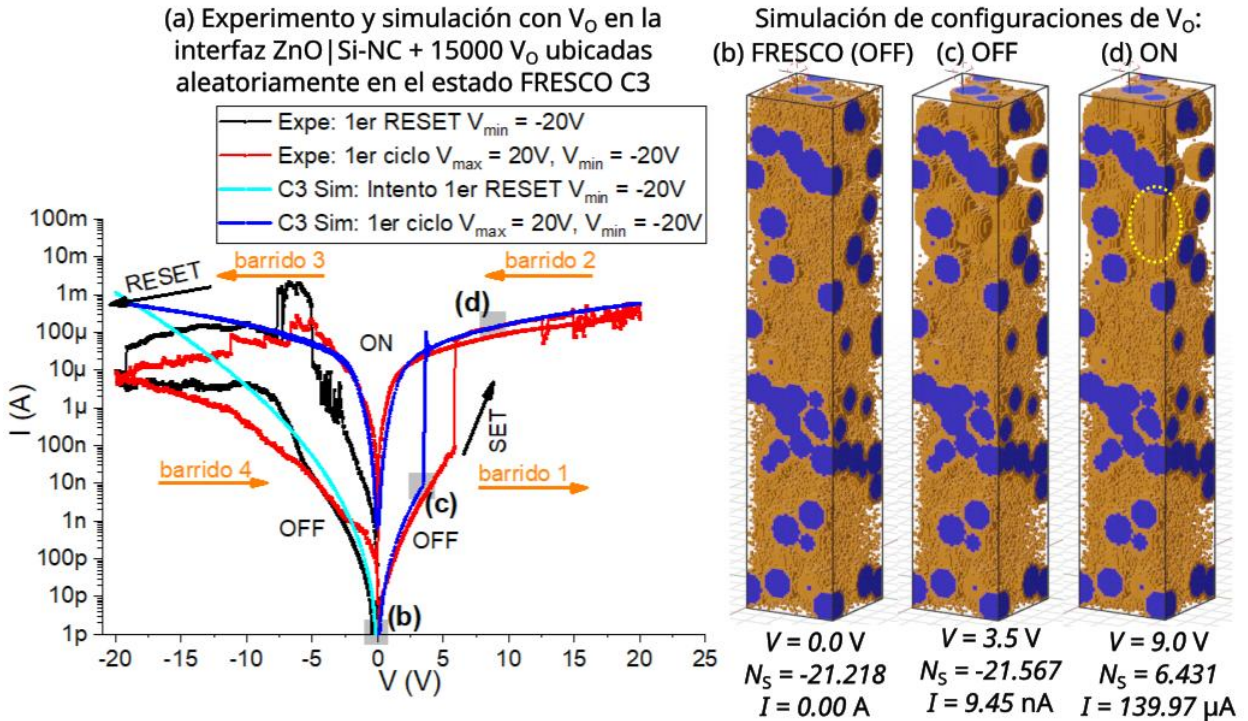


Figura 71: (a) Gráficas $\log |I| - V$ experimentales y simuladas partiendo del estado FRESCO C3 para la MCR ZnO+Si-NCs. Las gráficas comprenden el primer RESET y primer ciclo completo de CR bipolar. Las zonas etiquetadas con (b), (c) y (d) corresponden a las C_{V_0} mostradas al lado derecho. (b) C_{V_0} del estado FRESCO C3 con V_0 en las interface ZnO|Si-NC + 15000 V_0 iniciales. (c) C_{V_0} del estado OFF antes del SET del primer ciclo. (d) C_{V_0} del estado ON después del SET del primer ciclo.

En la Figura 72 se muestran los resultados de suponer de nuevo V_0 en la interfaz ZnO|Si-NC junto a otras 20000 V_0 adicionales (configuración C4, simulación 15 de la Tabla 6).

Desde el inicio de la simulación, con estado FRESCO C4, el dispositivo está en estado ON, o lo que se puede considerar como un NRI (curva azul cian de la Figura 72(a)). Los niveles de corriente de este estado inicial presentan valores similares a los experimentales antes del RESET simulado a $V_{RESET} =$

-5.1 V (zona magenta de la Figura 72(a)). Debido a las V_0 iniciales y las supuestas en la interfaz ZnO|Si-NC desde el estado FRESCO, el V_{SET} simulado es menor al experimental y no es posible tampoco simular el RESET durante el barrido 3 de la simulación del primer ciclo (curva azul oscuro de la Figura 72(a)).

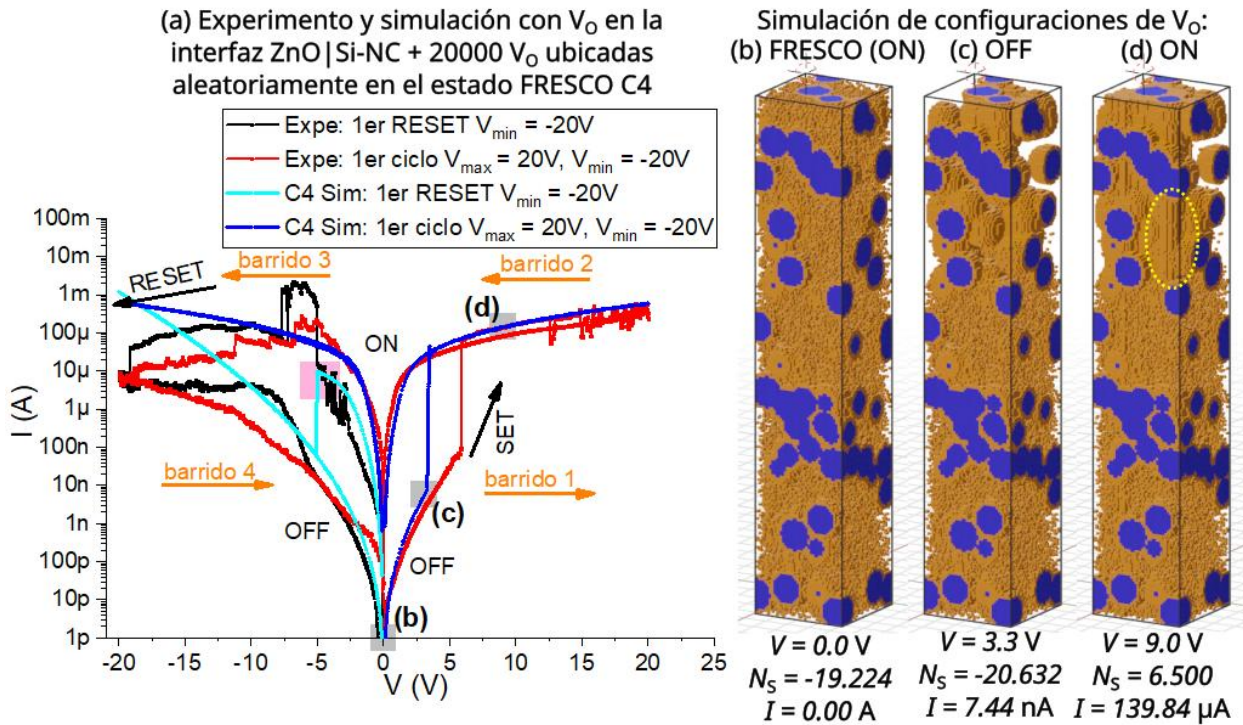


Figura 72: (a) Gráficas $\log |I| - V$ experimentales y simuladas partiendo del estado FRESCO C4 para la MCR ZnO+Si-NCs. Las gráficas comprenden el primer RESET y primer ciclo completo de CR bipolar. Las zonas etiquetadas con (b), (c) y (d) corresponden a las CV_0 mostradas al lado derecho. (b) CV_0 del estado FRESCO C4 con V_0 en las interfaces ZnO|Si-NC + 20000 V_0 iniciales. (c) CV_0 del estado OFF antes del SET del primer ciclo. (d) CV_0 del estado ON después del SET del primer ciclo.

En conclusión, los 4 estados FRESCO analizados en este apéndice no logran emular más de un proceso de RESET de la CR bipolar para la MCR ZnO+Si-NCs. Por lo anterior, como se analiza en detalle en la Sección 5.4.3, la CV_0 inicial que presentó resultados más similares a los experimentales, es la conseguida por un proceso de FORMING virtual.

Referencias

- [1] F. Zahoor, T. Z. Azni Zulkifli, and F. A. Khanday, “Resistive Random Access Memory (RRAM): an Overview of Materials, Switching Mechanism, Performance, Multilevel Cell (mlc) Storage, Modeling, and Applications,” *Nanoscale Res Lett*, vol. 15, no. 1, 2020, doi: 10.1186/s11671-020-03299-9.
- [2] M. Lanza *et al.*, “Recommended Methods to Study Resistive Switching Devices,” *Adv Electron Mater*, vol. 5, no. 1, pp. 1–28, 2018, doi: 10.1002/aelm.201800143.
- [3] J. Qi, M. Olmedo, J. G. Zheng, and J. Liu, “Multimode resistive switching in single ZnO nanoisland system,” *Sci Rep*, vol. 3, pp. 1–6, 2013, doi: 10.1038/srep02405.
- [4] S. M. Sze and M. K. Lee, *Semiconductor Devices: Physics and Technology*. JHON WILEY & SONS, 2012.
- [5] M. A. Zidan, A. Chen, G. Indiveri, and W. D. Lu, “Memristive computing devices and applications,” *J Electroceram*, vol. 39, no. 1–4, pp. 4–20, Dec. 2017, doi: 10.1007/S10832-017-0103-0/FIGURES/1.
- [6] F. Zhou, J. Chen, X. Tao, X. Wang, and Y. Chai, “2D Materials Based Optoelectronic Memory: Convergence of Electronic Memory and Optical Sensor,” *Research*, vol. 2019, pp. 1–17, 2019, doi: 10.34133/2019/9490413.
- [7] X. B. Yin, Z. H. Tan, R. Yang, and X. Guo, “Single crystalline SrTiO₃ as memristive model system: From materials science to neurological and psychological functions,” *Journal of Electroceramics 2017 39:1*, vol. 39, no. 1, pp. 210–222, Apr. 2017, doi: 10.1007/S10832-017-0083-0.
- [8] S. H. Jo, T. Chang, I. Ebong, B. B. Bhadviya, P. Mazumder, and W. Lu, “Nanoscale memristor device as synapse in neuromorphic systems,” *Nano Lett*, vol. 10, no. 4, pp. 1297–1301, Apr. 2010, doi: 10.1021/NL904092H/SUPPL_FILE/NL904092H_SI_001.PDF.

- [9] S. Aldana *et al.*, “Resistive switching in HfO₂ based valence change memories, a comprehensive 3D kinetic Monte Carlo approach,” *J Phys D Appl Phys*, vol. 53, no. 22, pp. 1–18, 2020, doi: 10.1088/1361-6463/ab7bb6.
- [10] C. Hu *et al.*, “The effect of oxygen vacancy on switching mechanism of ZnO resistive switching memory,” *Appl Phys Lett*, vol. 110, no. 7, pp. 2–5, 2017, doi: 10.1063/1.4976512.
- [11] D. Carta *et al.*, “Investigation of the Switching Mechanism in TiO₂-Based RRAM: A Two-Dimensional EDX Approach,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 8, no. 30, pp. 19605–19611, Aug. 2016, doi: 10.1021/ACSAMI.6B04919/ASSET/IMAGES/LARGE/AM-2016-04919M_0006.JPEG.
- [12] Y. Ding *et al.*, “Forming-Free NbO_x-Based Memristor Enabling Low-Energy-Consumption Artificial Spiking Afferent Nerves,” *IEEE Trans Electron Devices*, vol. 69, no. 9, pp. 5391–5394, 2022, doi: 10.1109/TED.2022.3191988.
- [13] M. K. Rahmani, M. Ismail, C. Mahata, and S. Kim, “Effect of interlayer on resistive switching properties of SnO₂-based memristor for synaptic application,” *Results Phys*, vol. 18, p. 103325, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.rinp.2020.103325.
- [14] P. Jiang *et al.*, “Freely switching between ferroelectric and resistive switching in Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ films and its application on high accuracy on-chip deep neural networks,” *Science China Information Sciences*, vol. 66, no. 2, pp. 1–10, 2023, doi: 10.1007/s11432-022-3508-7.
- [15] K. E. González-Flores *et al.*, “Analysis of the conduction mechanisms responsible for multilevel bipolar resistive switching of SiO₂/Si multilayer structures,” *Superlattices Microstruct*, vol. 137, p. 106347, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.spmi.2019.106347.
- [16] J. Yao, Z. Sun, L. Zhong, D. Natelson, and J. M. Tour, “Resistive Switches and Memories from Silicon Oxide,” pp. 4105–4110, 2010, doi: 10.1021/nl102255r.

- [17] J. Yao, L. Zhong, D. Natelson, and J. M. Tour, "Intrinsic resistive switching and memory effects in silicon oxide," pp. 835–839, 2011, doi: 10.1007/s00339-011-6267-6.
- [18] R. Huang *et al.*, "Resistive switching of silicon-rich-oxide featuring high compatibility with CMOS technology for 3D stackable and embedded applications," pp. 927–931, 2011, doi: 10.1007/s00339-011-6310-7.
- [19] Y. Li *et al.*, "Investigation on the Conductive Filament Growth Dynamics in Resistive Switching Memory via a Universal Monte Carlo Simulator," *Sci Rep*, vol. 7, no. 1, p. 11204, Sep. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-11165-5.
- [20] A. Morales-Sánchez, J. Barreto, C. Domínguez, M. Aceves, and J. A. Luna-López, "The mechanism of electrical annihilation of conductive paths and charge trapping in silicon-rich oxides," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 4, p. 045201, Dec. 2008, doi: 10.1088/0957-4484/20/4/045201.
- [21] B. H. Lai, C. H. Cheng, and G. R. Lin, "Multicolor ITO/SiO_x/p-Si/Al light emitting diodes with improved emission efficiency by small Si quantum dots," *IEEE J Quantum Electron*, vol. 47, no. 5, pp. 698–704, 2011, doi: 10.1109/JQE.2011.2109699.
- [22] L. Palacios-Huerta, S. A. Cabañas-Tay, J. A. Luna-López, M. Aceves-Mijares, A. Coyopol, and A. Morales-Sánchez, "Effect of the structure on luminescent characteristics of SRO-based light emitting capacitors," *Nanotechnology*, vol. 26, no. 39, p. 395202, Sep. 2015, doi: 10.1088/0957-4484/26/39/395202.
- [23] S. A. Cabañas-Tay *et al.*, "Analysis of the luminescent centers in silicon rich silicon nitride light-emitting capacitors," *Semicond Sci Technol*, vol. 30, no. 6, p. 065009, May 2015, doi: 10.1088/0268-1242/30/6/065009.
- [24] J. A. Rodríguez, M. A. Vásquez-Agustín, A. Morales-Sánchez, and M. Aceves-Mijares, "Emission Mechanisms of Si Nanocrystals and Defects in SiO₂ Materials," *J Nanomater*, vol. 2014, pp. 1–17, 2014, doi: 10.1155/2014/409482.

- [25] A. Morales-Sánchez *et al.*, “Digital and Analog Resistive Switching Behavior in Si-NCs Embedded in a Si/SiO₂ Multilayer Structure for Neuromorphic Systems,” *Nanomaterials*, vol. 13, no. 6, p. 986, 2023, doi: 10.3390/nano13060986.
- [26] K. E. González-Flores *et al.*, “Resistive switching control for conductive Si-nanocrystals embedded in Si/SiO₂ multilayers,” *Nanotechnology*, vol. 29, no. 39, p. 395203, Jul. 2018, doi: 10.1088/1361-6528/AAD24D.
- [27] A. Mehonic *et al.*, “Resistive switching in silicon suboxide films,” *J Appl Phys*, vol. 111, no. 7, p. 074507, Apr. 2012, doi: 10.1063/1.3701581.
- [28] S. Kwon, M. J. Kim, D. H. Lim, K. Jeong, and K. B. Chung, “Controlling resistive switching behavior in the solution processed SiO_{2-x} device by the insertion of TiO₂ nanoparticles,” *Scientific Reports 2022 12:1*, vol. 12, no. 1, pp. 1–11, May 2022, doi: 10.1038/s41598-022-12476-y.
- [29] L. Zhang, L. Zhu, X. Li, Z. Xu, W. Wang, and X. Bai, “Resistive switching mechanism in the one diode-one resistor memory based on p⁺-Si/n-ZnO heterostructure revealed by in-situ TEM,” *Sci Rep*, vol. 7, no. 1, pp. 1–7, Mar. 2017, doi: 10.1038/srep45143.
- [30] S. G. Park, B. Magyari-Kope, and Y. Nishi, “Impact of oxygen vacancy ordering on the formation of a conductive filament in TiO₂ for resistive switching memory,” *IEEE Electron Device Letters*, vol. 32, no. 2, pp. 197–199, 2011, doi: 10.1109/LED.2010.2091489.
- [31] S. Kim *et al.*, “Physical electro-thermal model of resistive switching in bi-layered resistance-change memory,” *Sci Rep*, vol. 3, no. 1, p. 1680, Dec. 2013, doi: 10.1038/srep01680.
- [32] L. Larcher and A. Padovani, “Multiscale modeling of oxide RRAM devices for memory applications: from material properties to device performance,” *J Comput Electron*, vol. 16, no. 4, pp. 1077–1084, Dec. 2017, doi: 10.1007/s10825-017-1095-3.

- [33] A. Padovani, L. Larcher, O. Pirrotta, L. Vandelli, and G. Bersuker, "Microscopic modeling of HfOx RRAM operations: From forming to switching," *IEEE Trans Electron Devices*, vol. 62, no. 6, pp. 1998–2006, 2015, doi: 10.1109/TED.2015.2418114.
- [34] A. F. Voter, "INTRODUCTION TO THE KINETIC MONTE CARLO METHOD," *Radiation Effects in Solids*, pp. 1–23, May 2007, doi: 10.1007/978-1-4020-5295-8_1.
- [35] S. Chen, "Physics-Based Stochastic Three-Dimensional Modeling for Metal–Oxide Resistive Random Access Memory," *IEEE Trans Electron Devices*, vol. 68, no. 7, pp. 3353–3358, Jul. 2021, doi: 10.1109/TED.2021.3082099.
- [36] X. Guan, S. Yu, and H. S. P. Wong, "On the switching parameter variation of metal-oxide RRAM - Part I: Physical modeling and simulation methodology," *IEEE Trans Electron Devices*, vol. 59, no. 4, pp. 1172–1182, 2012, doi: 10.1109/TED.2012.2184545.
- [37] S. Yu, X. Guan, and H. S. P. Wong, "On the switching parameter variation of metal oxide RRAM - Part II: Model corroboration and device design strategy," *IEEE Trans Electron Devices*, vol. 59, no. 4, pp. 1183–1188, 2012, doi: 10.1109/TED.2012.2184544.
- [38] Y. Omura and A. Mallik, "Simulation study on physical parameters ruling unipolar resistance switching of sputter-deposited silicon oxide film on Si substrate," *Solid State Electron*, vol. 206, p. 108670, Aug. 2023, doi: 10.1016/J.SSE.2023.108670.
- [39] J. Jimenez-Leon, L. A. Sarmiento-Reyes, and P. Rosales-Quintero, "A Compact Modeling Methodology for Experimental Memristive Devices," *IEEE Transactions on Computer-Aided Design of Integrated Circuits and Systems*, 2021, doi: 10.1109/TCAD.2021.3134888.
- [40] L. Chua, "Memristor-The missing circuit element," *IEEE Transactions on Circuit Theory*, vol. 18, no. 5, pp. 507–519, 1971, doi: 10.1109/TCT.1971.1083337.

- [41] M. Bocquet, D. Deleruyelle, H. Aziza, C. Muller, and J. M. Portal, "Compact modeling solutions for OxRAM memories," *2013 IEEE Faible Tension Faible Consommation, FTFC 2013*, no. V, pp. 2–5, 2013, doi: 10.1109/FTFC.2013.6577779.
- [42] M. Bocquet *et al.*, "Robust compact model for bipolar oxide-based resistive switching memories," *IEEE Trans Electron Devices*, vol. 61, no. 3, pp. 674–681, 2014, doi: 10.1109/TED.2013.2296793.
- [43] J. B. Roldán *et al.*, "On the thermal models for resistive random access memory circuit simulation," *Nanomaterials*, vol. 11, no. 5, 2021, doi: 10.3390/nano11051261.
- [44] S. C. Chae *et al.*, "Random Circuit Breaker Network Model for Unipolar Resistance Switching," *Advanced Materials*, vol. 20, no. 6, pp. 1154–1159, Mar. 2008, doi: 10.1002/adma.200702024.
- [45] H. Morkoç and Ü. Özgür, "General Properties of ZnO," in *Zinc Oxide*, Wiley, 2009, pp. 1–76. doi: 10.1002/9783527623945.ch1.
- [46] P. Bindu and S. Thomas, "Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis," *Journal of Theoretical and Applied Physics*, vol. 8, no. 4, pp. 123–134, 2014, doi: 10.1007/s40094-014-0141-9.
- [47] N. Fujimura, T. Nishihara, S. Goto, J. Xu, and T. Ito, "Control of preferred orientation for ZnOx films: control of self-texture," *J Cryst Growth*, vol. 130, no. 1–2, pp. 269–279, 1993, doi: 10.1016/0022-0248(93)90861-P.
- [48] C. R. Aita, A. J. Purdes, K. L. Lad, and P. D. Funkenbusch, "The effect of O₂ on reactively sputtered zinc oxide," *J Appl Phys*, vol. 51, no. 10, pp. 5533–5536, 1980, doi: 10.1063/1.327472.
- [49] B. Houngh and H. Bin Chen, "Investigation of AlF₃ doped ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering," *Ceram Int*, vol. 38, no. 1, pp. 801–809, 2011, doi: 10.1016/j.ceramint.2011.08.007.

- [50] P. Mondal, "Effect of Oxygen vacancy induced defect on the optical emission and excitonic lifetime of intrinsic ZnO," *Opt Mater (Amst)*, vol. 98, no. October, p. 109476, 2019, doi: 10.1016/j.optmat.2019.109476.
- [51] B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd ed. PEARSON, 2014.
- [52] Z. Nanocrystals and T. Ions, "White Light Emission from Thin-Film Samples of," 2019.
- [53] Q. Xie, P. Zhan, W. Wang, Z. Li, and Z. Zhang, "Enhanced ultraviolet and visible photoluminescence of ZnO/Zn₂SiO₄/SiO₂/Si multilayer structure," *J Alloys Compd*, vol. 642, pp. 131–135, 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.04.032.
- [54] R. Ghosh, D. Basak, and S. Fujihara, "Effect of substrate-induced strain on the structural, electrical, and optical properties of polycrystalline ZnO thin films," *J Appl Phys*, vol. 96, no. 5, pp. 2689–2692, 2004, doi: 10.1063/1.1769598.
- [55] W. Setyawan and S. Curtarolo, "High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools," *Comput Mater Sci*, vol. 49, no. 2, pp. 299–312, 2010, doi: 10.1016/j.commatsci.2010.05.010.
- [56] T. Srivastava, S. Kumar, P. Shirage, and S. Sen, "Reduction of O²⁻ related defect states related to increased bandgap in Si⁴⁺ substituted ZnO," *Scr Mater*, vol. 124, pp. 11–14, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.scriptamat.2016.06.038.
- [57] W. C. Lim, J. P. Singh, Y. Kim, J. Song, K. H. Chae, and T. Y. Seong, "Effect of thermal annealing on the properties of ZnO thin films," *Vacuum*, vol. 183, no. June, p. 109776, 2021, doi: 10.1016/j.vacuum.2020.109776.
- [58] R. Ambrosio *et al.*, "Effect of the thermal annealing on the structural, morphological and photoluminescent properties of ZnO/Si multilayers," *Opt Mater (Amst)*, vol. 96, no. July, p. 109339, 2019, doi: 10.1016/j.optmat.2019.109339.

- [59] M. (Anthony M. Fox, "Optical properties of solids," *Oxford Master Series in Physics*, p. 396, 2010.
- [60] S. V. Gaponenko and H. V. Demir, *Quantum confinement effects in semiconductors*. 2018. doi: 10.1017/9781316535868.004.
- [61] B. Barnes, "Optical Properties of Solids, 2nd edn, by Mark Fox," *Contemp Phys*, vol. 52, no. 6, pp. 612–613, Nov. 2011, doi: 10.1080/00107514.2011.595504.
- [62] Y. Gu, I. L. Kuskovsky,) M Yin, S. O'brien, and G. F. Neumark, "Quantum confinement in ZnO nanorods," *Appl Phys Lett*, vol. 85, doi: 10.1063/1.1811797.
- [63] A. Kole and P. Chaudhuri, "Growth of silicon quantum dots by oxidation of the silicon nanocrystals embedded within silicon carbide matrix," *AIP Adv*, vol. 4, no. 10, Oct. 2014, doi: 10.1063/1.4897378/584195.
- [64] L. W. Lai, C. H. Liu, C. T. Lee, L. R. Lou, W. Y. Yeh, and M. T. Chu, "Investigation of silicon nanoclusters embedded in ZnO matrices deposited by cosputtering system," *J Mater Res*, vol. 23, no. 9, pp. 2506–2511, 2008, doi: 10.1557/jmr.2008.0309.
- [65] D. L. Andrews, "Resonance energy transfer: Theoretical foundations and developing applications," *Tutorials in Complex Photonic Media*, pp. 439–478, 2009, doi: 10.1117/3.832717.Ch14.
- [66] V. Mangalam, K. Pita, and C. Couteau, "Study of energy transfer mechanism from ZnO nanocrystals to Eu³⁺ ions," *Nanoscale Res Lett*, vol. 11, no. 1, pp. 1–9, 2016, doi: 10.1186/s11671-016-1282-3.
- [67] V. Mangalam and K. Pita, "Energy transfer from ZnO nanocrystals to Terbium (3+) ions: A spectral overlap study," *2016 IEEE Photonics Conference, IPC 2016*, pp. 190–191, 2017, doi: 10.1109/IPCon.2016.7831036.
- [68] V. Mangalam and K. Pita, "White light emission from thin-film samples of ZnO nanocrystals, Eu³⁺ and Tb³⁺ ions embedded in an SiO₂ matrix," *Materials*, vol. 12, no. 12, 2019, doi: 10.3390/ma12121997.

- [69] F. Otieno, M. Airo, R. M. Erasmus, A. Quandt, D. G. Billing, and D. Wamwangi, "Annealing effect on the structural and optical behavior of ZnO:Eu³⁺ thin film grown using RF magnetron sputtering technique and application to dye sensitized solar cells," *Sci Rep*, vol. 10, no. 1, pp. 1–10, 2020, doi: 10.1038/s41598-020-65231-6.
- [70] R. Ghosh, P. K. Giri, K. Imakita, and M. Fujii, "Photoluminescence signature of resonant energy transfer in ZnO coated Si nanocrystals decorated on vertical Si nanowires array," *J Alloys Compd*, vol. 638, pp. 419–428, 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.03.104.
- [71] A. R. Clapp, I. L. Medintz, and H. Mattoussi, "Förster resonance energy transfer investigations using quantum-dot fluorophores," *ChemPhysChem*, vol. 7, no. 1, pp. 47–57, 2006, doi: 10.1002/cphc.200500217.
- [72] D. B. Strukov and R. S. Williams, "Exponential ionic drift: Fast switching and low volatility of thin-film memristors," *Appl Phys A Mater Sci Process*, vol. 94, no. 3, pp. 515–519, 2009, doi: 10.1007/s00339-008-4975-3.
- [73] R. Salh, "Defect Related Luminescence in Silicon Dioxide Network: A Review," in *Crystalline Silicon - Properties and Uses*, InTech, 2011, pp. 135–172. doi: 10.5772/22607.
- [74] D. Liu, Y. Guo, L. Lin, and J. Robertson, "First-principles calculations of the electronic structure and defects of Al₂O₃," *J Appl Phys*, vol. 114, no. 8, Aug. 2013, doi: 10.1063/1.4818475/367630.
- [75] S. Yu and H. S. P. Wong, "A phenomenological model for the reset mechanism of metal oxide RRAM," *IEEE Electron Device Letters*, vol. 31, no. 12, pp. 1455–1457, 2010, doi: 10.1109/LED.2010.2078794.
- [76] G. H. Vineyard, "Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 3, no. 1–2, pp. 121–127, Jan. 1957, doi: 10.1016/0022-3697(57)90059-8.

- [77] B. P. Uberuaga and A. F. Voter, "Accelerated molecular dynamics methods," *AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings*, p. 11378, 2005, doi: 10.1007/978-1-4020-5295-8_2/COVER.
- [78] U. Russo, D. Ielmini, C. Cagli, and A. L. Lacaita, "Self-accelerated thermal dissolution model for reset programming in unipolar resistive-switching memory (RRAM) devices," *IEEE Trans Electron Devices*, vol. 56, no. 2, pp. 193–200, 2009, doi: 10.1109/TED.2008.2010584.
- [79] U. Russo, D. Ielmini, C. Cagli, and A. L. Lacaita, "Filament conduction and reset mechanism in NiO-based resistive-switching memory (RRAM) devices," *IEEE Trans Electron Devices*, vol. 56, no. 2, pp. 186–192, 2009, doi: 10.1109/TED.2008.2010583.
- [80] J. Ramirez-Rios *et al.*, "Semiempirical Two-Dimensional Model of the Bipolar Resistive Switching Process in Si-NCs/SiO₂ Multilayers," *Nanomaterials*, vol. 13, no. 14, Jul. 2023, doi: 10.3390/nano13142124.
- [81] S. K. Sahoo and D. Misra, "Interfacial layer growth condition dependent carrier transport mechanisms in HfO₂/SiO₂ gate stacks," *Appl Phys Lett*, vol. 100, no. 23, pp. 1–6, 2012, doi: 10.1063/1.4726186.
- [82] P. N. Murgatroyd, "Theory of space-charge-limited current enhanced by Frenkel effect," *J Phys D Appl Phys*, vol. 3, no. 2, pp. 151–156, 1970, doi: 10.1088/0022-3727/3/2/308.
- [83] N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic processes in non-crystalline materials*. Oxford university press, 1979.
- [84] A. Morales-Sánchez, J. Barreto, C. Domínguez, M. Aceves, Z. Yu, and J. A. Luna-López, "Coulomb blockade effects in silicon nanoparticles embedded in thin silicon-rich oxide films," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 16, p. 165401, Apr. 2008, doi: 10.1088/0957-4484/19/16/165401.
- [85] R. LaPierre, *Introduction to Quantum Computing*. in The Materials Research Society Series. Cham: Springer International Publishing, 2021. doi: 10.1007/978-3-030-69318-3.

- [86] K. González, “ESTUDIO DE LA CONMUTACIÓN RESISTIVA EN DISPOSITIVOS BASADOS EN ÓXIDO DE SILICIO RICO EN SILICIO (SiO_x , $x < 2$),” Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C. Unidad Monterrey, Monterrey, 2017.
- [87] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, Third. JHON WILEY & SONS, 2006. doi: 10.1002/9780470068328.
- [88] S. Chang Lee *et al.*, “Analog and bipolar resistive switching in pn junction of n-type ZnO nanowires on p-type Si substrate,” *J Appl Phys*, vol. 114, no. 6, Aug. 2013, doi: 10.1063/1.4817838/372617.
- [89] H.-S. P. Wong *et al.*, “Metal–Oxide RRAM,” *Proceedings of the IEEE*, vol. 100, no. 6, pp. 1951–1970, 2012, doi: 10.1109/JPROC.2012.2190369.
- [90] D. Maldonado *et al.*, “An experimental and simulation study of the role of thermal effects on variability in TiN/Ti/HfO₂/W resistive switching nonlinear devices,” *Chaos Solitons Fractals*, vol. 160, p. 112247, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chaos.2022.112247>.
- [91] J. Wu, C. Ye, J. Zhang, T. Deng, P. He, and H. Wang, “Multilevel characteristics for bipolar resistive random access memory based on hafnium doped SiO₂ switching layer,” *Mater Sci Semicond Process*, vol. 43, pp. 144–148, Mar. 2016, doi: 10.1016/J.MSSP.2015.12.012.
- [92] C. Sung, H. Hwang, and I. K. Yoo, “Perspective: A review on memristive hardware for neuromorphic computation,” *J Appl Phys*, vol. 124, no. 15, Oct. 2018, doi: 10.1063/1.5037835/347883.
- [93] M. C. Biesinger, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, and R. S. C. Smart, “Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn,” *Appl Surf Sci*, vol. 257, no. 3, pp. 887–898, 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.07.086.
- [94] J. H. Lin *et al.*, “Photoluminescence mechanisms of metallic Zn nanospheres, semiconducting ZnO nanoballoons, and metal-semiconductor Zn/ZnO nanospheres,” *Sci Rep*, vol. 4, pp. 1–8, 2014, doi: 10.1038/srep06967.

- [95] C. Suryanarayana and M. G. Norton, *X-Ray Diffraction*. Boston, MA: Springer US, 1998. doi: 10.1007/978-1-4899-0148-4.
- [96] Warren, *X-ray diffraction*. 1990.
- [97] P. Scherrer, "Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen," in *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*, vol. 277, no. 1916, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1912, pp. 387–409. doi: 10.1007/978-3-662-33915-2_7.
- [98] T. Srivastava *et al.*, "Zn_{1-x}Si_xO: Improved optical transmission and electrical conductivity," *Ceram Int*, vol. 43, no. 7, pp. 5668–5673, May 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.01.103.
- [99] K.-Y. Kuo *et al.*, "Optical properties and sub-bandgap formation of nanocrystalline Si quantum dots embedded ZnO thin film," *Optics Express, Vol. 20, Issue 10, pp. 10470-10475*, vol. 20, no. 10, pp. 10470–10475, May 2012, doi: 10.1364/OE.20.010470.
- [100] M. A. Brza *et al.*, "Green coordination chemistry as a novel approach to fabricate polymer:Cd(II)-complex composites: Structural and optical properties," *Opt Mater (Amst)*, vol. 116, p. 111062, Jun. 2021, doi: 10.1016/J.OPTMAT.2021.111062.
- [101] T. S. Bjørheim and E. Kotomin, "Ab initio thermodynamics of oxygen vacancies and zinc interstitials in ZnO," *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 5, no. 24, pp. 4238–4242, Dec. 2014, doi: 10.1021/JZ5018812/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JZ-2014-018812_0006.GIF.
- [102] J. Park, Y. S. Rim, P. Senanayake, J. Wu, and D. Streit, "Electrical Defect State Distribution in Single Crystal ZnO Schottky Barrier Diodes," *Coatings 2020, Vol. 10, Page 206*, vol. 10, no. 3, p. 206, Feb. 2020, doi: 10.3390/COATINGS10030206.
- [103] P. Makuła, M. Pacia, and W. Macyk, "How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra," *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 9, no. 23, pp. 6814–6817,

Dec. 2018, doi:
10.1021/ACS.JPCLETT.8B02892/SUPPL_FILE/JZ8B02892_LIVESLIDES.M
P4.

- [104] A. Zawadzka, P. Płóciennik, J. Strzelecki, and B. Sahraoui, “Transparent amorphous zinc oxide thin films for NLO applications,” *Opt Mater (Amst)*, vol. 37, no. C, pp. 327–337, Nov. 2014, doi: 10.1016/J.OPTMAT.2014.06.021.
- [105] F. James, “RANLUX: A Fortran implementation of the high-quality pseudorandom number generator of Lüscher,” *Comput Phys Commun*, vol. 79, no. 1, pp. 111–114, 1994, doi: 10.1016/0010-4655(94)90233-X.